

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/17900 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/02, 31/04, 3/00, H01M 4/24, 4/38, 10/24, 12/08, 8/04, B01J 20/20

特願平 11/303968

1999 年 10 月 26 日 (26.10.1999) JP

特願平 11/322975

1999 年 11 月 12 日 (12.11.1999) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06199

特願平 11/330948

1999 年 11 月 22 日 (22.11.1999) JP

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 11 日 (11.09.2000)

特願平 11/351701

1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) JP

(25) 国際出願の言語: 日本語

特願 2000/127113 2000 年 4 月 27 日 (27.04.2000) JP

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 Tokyo (JP).

(30) 優先権データ:

特願平 11/255743 1999 年 9 月 9 日 (09.09.1999) JP

特願平 11/285639 1999 年 10 月 6 日 (06.10.1999) JP

特願平 11/300381 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP

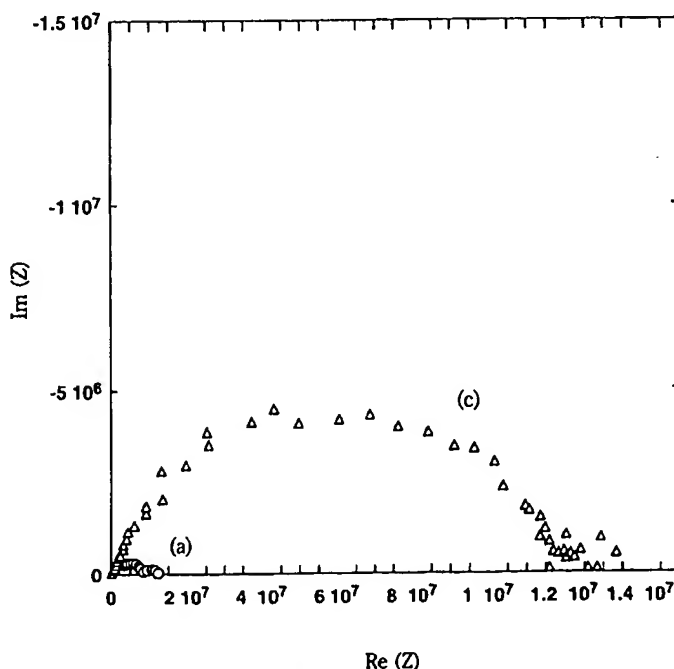
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白石誠司 (SHIRAIISHI, Masashi) [JP/JP]. 根岸英輔 (NEGISHI,

[続葉有]

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL FOR HYDROGEN STORAGE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND CELL AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 水素吸蔵用炭素質材料及びその製造方法、並びに電池、燃料電池



(57) Abstract: A carbonaceous material for hydrogen storage which stores hydrogen in the form of a proton is provided. Examples of such a carbonaceous material include a carbonaceous material which has a structure having a curvature and has a work function greater than 4.9 eV. Such a carbonaceous material can be formed by the arc discharge method. Usable carbonaceous materials for hydrogen storage also include a burned material comprising a polymer of a fullerene, a polymer of a fullerene through electrolytic polymerization, a derivative based on a carbonaceous material having, introduced into the material, a group capable of bonding with a proton, a carbonaceous material having a structure containing a bending part and a carbonaceous material having, carried thereon, a metal having a catalytic activity for the separation of hydrogen molecules into hydrogen atoms and of hydrogen atoms into protons and electrons. A material for hydrogen storage obtained by applying a plus voltage to a material capable of storing

hydrogen and then subjecting the resultant material to a treatment under an atmosphere containing hydrogen is also usable. These materials for hydrogen storage can be used for an electric cell such as a fuel cell, an air cell and an alkaline secondary cell.

[続葉有]

WO 01/17900 A1



Eisuke) [JP/JP]. 日隈弘一郎 (HINOKUMA, Koichiro) [JP/JP]. 山田淳夫 (YAMADA, Atsuo) [JP/JP]. 梶浦尚志 (KAJIURA, Hisashi) [JP/JP]. 田中浩一 (TANAKA, Koichi) [JP/JP]. 阿多誠文 (ATA, Masafumi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,

PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

水素をフ・トンの形態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料である。かかる炭素質材料は、例えば構造的に曲率を有し、仕事関数が4.9 e Vより大きい炭素質材料である。このような炭素質材料は、炭素系電極を用いたアーク放電法により生成される。水素吸蔵用炭素質材料としては、フラーレンの重合体からなる焼成体、フラーレンの電解重合体、炭素質材料を母剤としてフ・トンと結合し得る基を導入した誘導体、構造中に屈曲部を有する炭素質材料、水素分子を水素原子へ、更にフ・トンと電子へと分離する触媒能を有する金属を担持した炭素質材料等も使用可能である。また、プラスの電圧が印加された水素吸蔵可能な材料が、水素を含む雰囲気下で処理された水素吸蔵用材料も使用できる。これらの水素吸蔵用材料は燃料電池、空気電池、アルカリ蓄電池等の電池に使用できる。

参照図: 白金を担持させたC₆₀の複素イニターゲンス測定の特性を示す。

明細書

水素吸蔵用炭素質材料及びその製造方法、並びに電池、燃料電池

技術分野

本発明は、水素吸蔵用炭素質材料及びその製造方法、並びに電池に関するものである。

背景技術

産業革命以後、久しい間にわたって石炭や石油（主な燃料製品としてはガソリン、軽油、灯油、重油などがある。）などのいわゆる化石燃料が、たとえば火力発電や暖房用の燃料として、かたや自動車、船舶、航空機等の動力源として用いられてきた。この化石燃料のおかげで、人類は生活水準を飛躍的に向上させ、産業の発展を享受してきたと言ってよい。

しかしその反面において、近年、地球は化石燃料の燃焼時に発生する二酸化硫黄等の大気汚染物質や炭酸ガスにより深刻な環境破壊の脅威にさらされ、更にその化石燃料自身も、長期的な安定供給に疑問符が投げかけられている（資源枯渇の問題）。

一方、こうした化石燃料に代り得る代替クリーンエネルギー源が昨今、注目されている。水素（ガス）燃料がそれである。この水素燃料が「クリーン」と呼ばれるのは、燃焼時に水が生成されるのみで、大気汚染物質等は発生しないからである。

そして水素は、単位質量あたりに含まれる化学エネルギー量が大きく、また使用に際して有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しないなどの理由から、クリーンでかつ無尽蔵な理想的なエネルギー源であるという認識が近年急速に広まりつつある。そして、特に最近では、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池の開発が盛んに行われており、大規模発電からオンサイトな自家発電、更には電気自動車用の電源などとしての応用などが期待されている。

しかしながら、水素は、常温常圧において気体状態をとるので、液体や固体の場合と比べて取り扱いが比較的難しい。またその密度は液体や固体に比べて非常に希薄であるため、体積あたりの化学エネルギーの密度は小さく、保存や運搬時に問題となる。更に、漏洩が起こりやすく、また爆発の危険性さえ伴うと言う問題があるため、水素エネルギーの有効利用をはかる上で大きな障害となっている。

そこで、この水素ガスをどうしたら、安全に多量にしかも運搬し易い形に貯蔵できるかが問題であり、その実用的な貯蔵技術の確立をめぐる、関連メーカーは研究開発にしのぎを削っているのが現状である。

すなわち、気体状態の水素を如何にして効率的にしかも安全に小体積中に蓄積するかが、水素エネルギーを利用したシステムを真に実用化するための最重要課題であり、この水素ガスの実用的な蓄積技術の確立こそ、今日、当分野の技術者や研究者に負わされた重い使命に外ならない。

これまで開発された水素ガスの蓄積方法を挙げると、大別して次の三つに分類することができる。すなわち、(i) 高圧ガスとして

蓄える方法、(ii) 水素ガスを液化して蓄える方法、及び (iii) 水素ガスを合金材料等に吸蔵させる方法である。

しかしながら、いずれの方法もそれぞれ問題点が内在していることが分かっている。

まず、(i) の方法については、これはよく言われていることだが、水素ガスの蓄積にポンペのような非常に強固な金属製耐圧容器を必要とし、何と言っても、この容器自身、重量が非常に嵩む。そして、高圧であるが故に安全面での懸念も無視できないし、更にその高圧ガスの密度にしても、おおよそ 12 mg/ml 程度 (15 MPa 時) と蓄積密度が非常に小さい。

また、(ii) の方法は、水素ガスをいったん液化して蓄えるもので、液化水素の蓄積密度は約 70 mg であるから、前記 (i) の方法と比べれば、かなり大きな蓄積密度である。しかしながら、水素ガスの液化には、それを約 -250°C 以下に冷却する付加装置の配設が必要となり、システムが複雑化し、液化のためエネルギー消費を伴う点が、問題である。

次に、(iii) の方法は、水素吸蔵材料を用いるもので、中でも水素吸蔵合金は最も有効な材料として知られている。水素吸蔵合金は、たとえば、ランタンニッケル系、バナジウム系、マグネシウム系などがあり、実用的な蓄積（吸蔵）密度は、他物質中への吸蔵であるにもかかわらず液体水素の密度以上である。しかも、水素の吸蔵および放出が室温レベルで可能であり、また水素分圧との平衡で吸蔵状態がコントロールされるため、高圧ガスや液体水素より取り扱いが容易である。

ところが、水素吸蔵合金は、その構成材料が金属合金であるため

重く、重量あたりの吸蔵量は決して十分な量ではない。また、水素ガスの吸蔵・放出の繰り返しにより徐々に構造が破壊され性能が劣化してしまうという難点もあり、更に、合金組成によっては資源的・環境的な問題もある。

一方、比較的新しい水素吸蔵材料として、最近、フラーレンなどの炭素質材料が注目を集めている。なぜ、最近になってこの炭素質材料の研究が盛んに行われているかという、この種の材料の特性から前述した(i)～(iii)項に挙げた諸問題のかなりの部分が解決できるのではないかと期待されているからである。

しかしながら、その実現化となると、現実はそう甘いものではない。

たとえば、特開平5-270801号公報には、フラーレン類に水素を付加する反応を以って水素の吸蔵を行わせる方法が開示されている。しかし、この方法では、炭素原子と水素原子との間には共有結合的な化学結合が形成されてしまうので、この場合は「吸蔵された」というより、むしろ「水素付加」と呼ぶべきである。つまり、化学結合による水素の添加量の上限は、基本的に炭素の不飽和結合数に限定され、それ以上の吸蔵は不可能であるから、この方法で水素の吸蔵量を増やしたくても限度がある。そして、水素を吸蔵したフラーレン類から水素を再び放出させるためには、かなり高い温度に加熱する必要がある、従ってそれだけ余分なエネルギーを消費することになり、水素の蓄積方法として必ずしも適当でない。

また、特開平10-72201号公報にも同様にフラーレン類等を水素の吸蔵に用いる方法が記載されている。これは、真空蒸着やスパッタ等の手法を用いてフラーレン等の表面を白金等の触媒金属

で被覆し、この触媒作用により水素の吸蔵を行わせるものである。

フラーレン類も含め大部分の炭素質材料には、それ自身、水素分子を解離させ吸蔵初期反応を誘起する能力は殆どないと考えられるため、それを白金等の触媒作用により可能にしたのである。

しかし、その反面、この方法は白金等の使用量を増やさないと水素吸蔵能を十分にできず、また使用量を増やすことによってコストや資源確保の面で問題が生じ、とても実用的とは言えない。

上記の説明から明らかなように、これまで公知の水素蓄積方法はどれも実用性を欠いた技術であると言わざるを得ない。特に、自動車、船舶、一般家庭用電源、それに各種小型電気機器と、これらに組み合わせて吸蔵水素を利用したい場合、あるいは大量に水素を運搬しなくてはならない場合などにおいて、従来技術では重量や資源的な問題のために、適用が困難である。

通常、水素ガスは前記のように高圧貯蔵、液化貯蔵、水素吸蔵合金による貯蔵の三通りの方法で貯蔵されるが、高圧又は液化貯蔵の場合は、容器等の重量が重く、取扱いや運搬に不便であり、また吸蔵合金による貯蔵の場合は、重量の問題に加えて価格が高くつく難点があるため、今日もなお商業化されるに至っていない。

以上、結論としてまとめるに、水素をもっと効率的に且つ大量に蓄積できること、軽量で運搬が容易であること、室温レベルで反復使用ができ、しかも変質し難いこと、取扱上、安全であり、資源や環境的な問題も起こさないことなど、これらの諸条件を円満に満足させる新しい素材の出現こそ、これから未来にかけて人類社会が必要とし、且つ望んで止まないものなのである。

発明の開示

本発明は上記事情を改善するためになされたもので、その目的は、取扱上安全であり、安価で軽量で運搬し易く、水素吸蔵能の良好な水素吸蔵用炭素質材料及びその製造方法、並びに電池、燃料電池を提供することにある。

本発明は、第1に、水素をプロトンの状態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料に係るものである。

本発明の水素吸蔵用炭素質材料によれば、陽子と電子とからなる水素は、強い電子受容体である水素吸蔵用炭素質材料に電子を供与することでプロトン（陽子）の形態を取る。そのため占有体積が大幅に小さくなり、従来の水素原子の化学吸着等による貯蔵に比して多量の水素を水素吸蔵用炭素質材料中に貯蔵することが可能となる。すなわち、水素吸蔵用炭素質材料は、水素分子若しくは水素原子から電荷分離したプロトン（ H^+ ）を、その形態で維持することにより、水素を最終的にはプロトンの状態で高密度かつ多量に貯蔵できる。

かかるメカニズムは、本発明者の鋭意検討の結果、初めて見出された新規な知見であり、炭素質材料による水素吸蔵能が水素原子によるものでなく、実はプロトンの役割によることを解明した点において、きわめて重要である。

このような効果は、カーボンナノチューブ等に由来するものであるが、上記水素吸蔵用炭素質材料に遷移金属が含まれていると、それが更に顕著になり、また水素吸蔵用炭素質材料の表面に白金等が担持されていると、なお更顕著になることが見出された。

本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、吸蔵した水素を高くはない温度の下で放出することができる。そして高圧水素や液体水素とは異なって、水素ガスを小体積の水素吸蔵用炭素質材料内に閉じ込めるものであるから、仮に系が開放されても吸蔵された水素が一挙に放出されるようなことはなく、取扱上の安全性に優れている。

それに、この水素吸蔵用炭素質材料の大部分は炭素から構成されるので、重量が軽く、取扱いや運搬に便利であり、その上、製造コストが安く、資源的な面でも環境保全の点でも問題を生じない。

他方、本発明者は既述した如く炭素質材料の水素吸蔵のメカニズムが、本質的にプロトンの挙動に基づくことを知見できたが、炭素材料に限らず、水素分子又は水素原子と電荷のやり取りを行なう材料なら、水素吸蔵能を測る指標として、複素インピーダンス又は直流抵抗の測定が正確かつ簡易な手法であり、この指標を用いて本発明の水素吸蔵用材料が備えるべき必須要件を見出すことができた。

すなわち、本発明の水素吸蔵用材料は、水素吸蔵状態における直流抵抗が、水素未吸蔵状態における直流抵抗に比して50%以上低抵抗化されるか、又は水素吸蔵状態における複素抵抗成分中の実数部分が、水素未吸蔵状態の複素抵抗成分中の実数部分に比して、50%以上低抵抗化されることを特徴とする。

上記直流抵抗及び上記複素抵抗成分中の実数部分がいずれも50%を下回る低抵抗化率になると、水素吸蔵能が著しく低下し、実用性に欠けてくる。

ただし、前記低抵抗化率の規定された水素吸蔵用材料、とりわけ水素吸蔵用炭素質材料は既述した電池（アルカリ蓄電池、空気電池等）や燃料電池に好ましく適用できる。

本発明は、第2に、水素吸蔵可能な材料に、プラスの電圧を印加し、水素を含むガス雰囲気下で、処理することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法に係るものである。

フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンおよびカーボンファイバーよりなる群から選ばれる炭素質材料は、表面積が大きく、構造的に曲率を有しており、電子の π 軌道と σ 軌道の直交性が消失することに基づいて、HOMOレベルおよびLUMOレベルの双方が、 σ - π 直交系の材料に比して、低下するという性質を有し、強い電子受容体として機能することが知られている。本発明者の研究によれば、これらの材料は、とくに高い水素吸蔵能を有しており、その理由は、これらの材料が強い電子受容体であるため、水素を供与した際、プロトンの形で、水素を吸蔵し、その結果、水素分子を吸蔵する場合に比し、単位体積あたりに、より多くの水素を吸蔵することができるためであると推測される。また、本発明者の研究によれば、これらの材料がとくに高い水素吸蔵能を有しているのは、その特殊な構造自体に起因するものではなく、水素吸蔵能は、これらの材料の特殊な構造に起因する仕事関数の値、換言すれば、バレンス・エッジの位置に依存するものであることが判明している。したがって、外部電場を印加することによって、電子準位を全体的にシフトさせ、HOMOレベルおよびLUMOレベルの双方を、真空準位に対して、相対的にシフトさせることによって、水素吸蔵可能な材料の電子受容性、したがって、水素吸蔵能を制御することが可能になる。本発明はかかる知見に基づくものである。

本発明によれば、水素吸蔵可能な材料にプラスの電圧を印加し、

電子準位を全体的にシフトさせて、水素吸蔵能を向上させた状態で、水素吸蔵可能な材料を水素ガスを含むガス雰囲気下で、処理しているので、大量の水素を吸蔵させることが可能である。

本発明において、吸蔵させる水素とは、水素分子、水素原子のみならず、水素の原子核であるプロトンを含んでいる。

本発明の前記目的はまた、水素吸蔵材料に、ある所定の基準電位に対する第一のプラスの電圧を印加することによって、水素の放出を停止させ、前記第一のプラスの電圧よりも低い第二のプラスの電圧を印加することによって、水素を放出させることを特徴とする水素吸蔵材料の水素放出制御方法によって達成される。

本発明によれば、水素吸蔵材料に、ある所定の基準電位に対する第一のプラスの電圧を印加することによって、水素吸蔵材料の水素吸蔵能を高めることができるから、水素吸蔵材料からの水素放出を停止させることができ、他方、第一のプラスの電圧よりも低い第二のプラスの電圧を印加することによって、水素吸蔵材料の水素吸蔵能が低下するから、水素吸蔵材料から水素を放出させることができ、単に、水素吸蔵材料に印加する電圧を制御することによって、水素吸蔵材料からの水素の放出を制御することが可能になる。

本発明の前記目的はまた、水素吸蔵材料を収容可能なチャンバと、水素吸蔵材料にプラスの電圧を印加可能な電圧源と、前記電圧源を制御可能なコントローラとを備えた水素吸蔵放出システムによって達成される。

本発明によれば、水素吸蔵放出システムは、水素吸蔵材料を収容可能なチャンバと、水素吸蔵材料にプラスの電圧を印加可能な電圧源と、電圧源を制御可能なコントローラとを備えているから、コン

トローラにより、電圧源を制御して、チャンバ内に収容した水素吸蔵材料にプラスの電圧を印加させ、水素吸蔵材料の水素吸蔵能を高めて、水素吸蔵材料からの水素放出を停止させ、他方、コントローラにより、電圧源を制御して、水素吸蔵材料により低いプラスの電圧を印加することによって、水素吸蔵材料の水素吸蔵能を低下させて、水素吸蔵材料から水素を放出させることができ、単に、コントローラによって、電圧源を制御して、水素吸蔵材料に印加される電圧を制御することによって、水素吸蔵材料からの水素の放出を制御することが可能になる。

本発明は、第3に、特定の炭素質材料を用いた水素吸蔵用炭素質材料に係るものである。

即ち本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、先ず、炭素系電極を用いるアーク放電法により生成される水素吸蔵用炭素質材料を主成分とする、ことを特徴とする。

また、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法は、反応室（真空チャンバ）内に対向配置される電極のうち、少なくとも一方の電極として炭素系電極を用い、前記反応室内でアーク放電を行なうことにより、水素吸蔵能のある炭素質材料を生成する、ことを特徴とする。

水素吸蔵用炭素質材料の主な構成成分である水素吸蔵用炭素質材料は、炭素系電極を用いるアーク放電法により生成されるものである。即ち、本発明者の研究によれば、反応室内に対向配置される電極のうち、少なくとも一方の電極に炭素系電極を用い、これらの電極に通電してアーク放電を行なうと、反応室の内面や陰極上に少なくともカーボンナノチューブを含むC60、C70等のフラーレンが生成され、この水素吸蔵用炭素質材料が良好な水素吸蔵を発揮するこ

とが初めて明らかとなった。

このような特異な効果は、後述するように主として前記カーボンナノチューブに由来するものであるが、上記水素吸蔵用炭素質材料に遷移金属が含まれているとそれが更に顕著になり、また前記水素吸蔵用炭素質材料の表面に白金等が担持されていると、なお更顕著になることが見出された。

水素吸蔵用炭素質材料は、吸蔵した水素を高くない温度の下で放出することができる。そして高圧水素や液体水素とは異なって、水素ガスを小体積の水素吸蔵用炭素質材料に閉じ込めるものであるから、仮に系が開放されても吸蔵水素が一挙に放出されるようなことはなく、取扱上の安全性に優れている。

それに、この水素吸蔵用炭素質材料の大部分は炭素から構成されるので、重量が軽く、取扱や運搬に便利であり、その上、製造コストが安く、資源的にも環境保全の点でも問題を生じない。

又、本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、フラーレン分子の単体又はその混合物の重合体からなる焼成体を主成分とする、ことを特徴とする。

かかる水素吸蔵用炭素質材料の製造方法は、フラーレン分子の単体又はその混合物を、非酸化性のガス中で焼成して重合体化する、ことを特徴とする。

本発明者は、長年、フラーレンの研究開発にたずさわる一方で、この物質の水素吸蔵能材料としての可能性についても鋭意検討を重ねてきた。その結果、水素吸蔵能を発揮させるためには、曲率をもつ π 電子系の特性を生かすため、フラーレン重合体（焼成体）の前駆体としてフラーレンを用いること、しかもそれをより安定な構造

体に改質すること、この２点の角度から研究を進め、本発明に到達することができた。

本発明者の検討によると、フラーレンの単体であれ、フラーレン同士の混合物であれ、フラーレン分子を非酸化性雰囲気の下で適当な温度で焼成すると、少なくとも前述した安定な２量体を含む重合体で構成されている焼成体を得られ、この安定な重合体を主成分として含む焼成体が、実は水素吸蔵能を発揮させる上で基本的な母材になり得ることが判明した。

更なる研究の結果、前記焼成時に、原料となるフラーレンに炭素のオーダリング（安定な構造にすること）を促進する金属又はその化合物を添加しておき、この混合物を焼成することが好ましい。そして、これら添加物を含む焼成体又はそれを含まない焼成体でも、それらの表面に対し、特に水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へ分離する触媒能を有する金属触媒粒子（層でもよい）を担持させれば、室温下でも優れた水素吸蔵能が発現することが明らかになった。

フラーレンに関して言えば、フラーレン分子の単体又はその混合物の電解重合体や、フラーレン分子の単体又はその混合物を振動させることによって得られた重合体も、水素吸蔵用炭素質材料として使用可能である。

水素吸蔵能を発揮させるためには、少なくとも環状付加構造（重合体）を含むフラーレン重合体が必要である。それを製造する手法としてフラーレン分子の電解重合法が、さらには機械的震とう法及び超音波法が有効であり、同時にかかる重合体は単に水素吸蔵機能に優れるだけでなく、前記発明の目的に適う実用性をも兼ね備えて

いることが判明した。

本発明者の検討によると、プラズマ重合法など従来法では選択的に得るのが難しい前記環状付加重合体、とくに1, 2-付加結合（フラーレン分子同士がそのシクロヘキサトリエニル部位に付加した）により互いに結合した重合体こそが、水素吸蔵能を発揮させるのに不可欠であり、それ自身、良好な水素吸蔵材料になり得るばかりか、それを母材としてその中に金属イオンやそのクラスター等を混在させた場合は電荷分離の効果が出、更にその表面に白金等の触媒粒子を担持させると、吸蔵能を高めることも可能である。

そして、上記吸蔵能はC60フラーレン分子の環状付加重合体に限らずC70フラーレンなど高次フラーレン分子の環状付加重合体にも発現し、またフラーレンの2量体に留まらず3量体を始め可成り重合度の大きな環状付加重合体にも共通するのである。

本発明の水素吸蔵材料はこのような吸蔵能を有する環状付加重合体を主成分とするもので、この重合体を製造するには本発明者が提唱するフラーレンの電解重合法が好適であり、さらには機械的震とう法又は超音波法による振動法も有効である。なお、上記に言う電解重合法とは、非水溶媒にフラーレン分子と電解促進用支持電解質とを溶解して電解液を調製し、電極に直流のポテンシャルをかけてフラーレン重合体を得る方法のことである。

水素吸蔵用炭素質材料としては、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これを構成する炭素原子に、プロトンと水素結合し得る基が導入されてなる炭素質材料誘導体も好適である。

これらの水素吸蔵用炭素質材料の製造方法は、母体となる炭素質材料を炭素原料とし、この炭素原料を、プロトンと水素結合し得る

基を含むガス雰囲気中で焼成するか、或いは前記基を含む液体中に投入して処理することにより、前記炭素原料を構成する炭素原子に前記基を導入することを特徴とする。

これら水素吸蔵用炭素質材料のいわば母材となるべき炭素原料のうち、フラーレン分子、カーボンナノチューブ、それにフラーレン分子の部分的構造を持つ炭素クラスター（フラーレン煤ともいう）は、実用的には炭素系電極を用いるアーク放電法により製造されるものである。

本発明者の研究によると、これらいずれかの炭素原料を構成する炭素原子に、水素結合を起こし易い置換基を導入してやると、得られた誘導体は常温近傍において良好な水素吸蔵能を発揮し、また吸蔵した水素も常温近傍で放出できることが見出された。

上記にいう置換基とは、好ましくは酸素原子、フッ素原子、窒素原子、硫黄原子又は塩素原子などの原子、又はこれらの少なくとも1つを含む基のことをいう。

このような置換基を前記炭素原料の炭素原子に導入して誘導体を生成する手法としては、この炭素原料を、プロトンと水素結合し得る基を含むガス雰囲気中で焼成する方法とか、あるいは前記基を含む液体中に投入して処理する方法が有効である。

本発明の水素吸蔵用炭素質材料はこうして得られた誘導体の1種以上を主成分とするものであり、常温近傍において水素の吸蔵・放出が可能であるばかりか、大部分が炭素から構成されるので、重量が軽く、取扱いや運搬に便利であり、その上、製造コストが易く、資源的にも環境的にも問題を生じない。そして、高圧水素や液体水素と異なって、水素ガスを小体積の炭素原料に閉じ込めるものであ

るから、仮に系が開放されても吸蔵水素が一挙に放出されるようなことはなく、取扱上の安全性に優れている。

また、本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、構造中に屈曲部を有する炭素質材料からなる、ことを特徴とする。

また、かかる水素吸蔵用炭素質材料をつくるための本発明の製造方法は、前記遷移金属、その酸化物及びその炭化物からなる群より選ばれた触媒上で炭素含有物を熱分解することにより、前記触媒の表面に炭素質材料を生成する、ことを特徴とする。

本発明者は長年にわたって理想的な水素吸蔵素材の開発を目標に鋭意に研究努力を重ねてきた。そして、遷移金属の触媒上で炭素含有化合物、たとえばトルエンやアセトン等を熱分解させると、前記触媒上にグラファイト等の層が形成され、この層は常温下で良好な水素吸蔵能を発揮できるばかりか、常温下で吸蔵水素を放出できることも知見された。

なぜ、このような特異な効果が発現するのか、その理由については現時点で完全に解明されたわけではないが、前記グラファイト等の層構造には部分的に特有の屈曲部が形成されており、少なくともこの屈曲部の存在が、常温下における水素の吸蔵及び放出を著しく促進するものと思われる。

こうしたグラファイト等の炭素質材料層を形成するには、後述するように触媒として遷移金属の他にその酸化物や炭化物も有効であり、これらの上で炭素含有化合物を熱分解させる方法が好ましい。

ただし、前記の特異な発明の効果は、グラファイトの層構造に限らず、前記屈曲部を有するグラファイト類似層構造を持つ他の炭素質材料、例えばカーボンファイバーにも共通するものと考えられる。

さらに、本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を炭素質材料に担持させた、ことを特徴とする。

かかる水素吸蔵用炭素質材料をつくるための本発明の製造方法は、前記触媒能を有する金属の微粒子を炭素質材料の少なくとも表面に接触させてその表面に担持させることを特徴とする。

上記水素吸蔵用炭素質材料は、母材として炭素を主成分とする炭素質材料を使用する。そして、少なくともその表面に対し、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンを電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子、たとえば白金系の微粒子を担持させたものであり、この構成の故に室温近傍において良好な水素吸蔵能を発揮することができ、又、その吸蔵された水素も使用時に室温近傍において放出できる。しかも、そうした水素ガスの吸蔵、放出を繰り返しても変質し難い。

このように本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、高圧水素や液体水素とは異なって、水素ガスを小体積の炭素質材料に閉じ込めるものであるから、仮に系が開放されても吸蔵水素が一挙に放出されるようなことはなく、取扱上の安全性に優れている。そして、前記触媒能を有する白金等の金属は、前記炭素質材料の表面等に微粒子の形で担持されるので、その含有量を必要最低限度に抑えることができる。

また、本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、その大部分が炭素から構成されるので、重量が軽く、取扱や運搬に便利であり、その上、製造コストが安く、資源的にも環境保全の点でも問題を生じない。

一方、上述した各水素吸蔵用炭素質材料は、そのユニークな特長

を生して、ある種の電池の特定の構成部分に適用することができる。

すなわち、本発明の電池の一は、負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを備えたアルカリ蓄電池又は空気電池において、その負極及び／又は正極が前記水素吸蔵用炭素質材料を含む電池である。

これらの電池のうち、電解質に水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液を用いたアルカリ蓄電池の場合は、充電時には正極からアルカリ水溶液を介して負極へプロトンが移動し、そこに吸蔵され、放電時には負極側からアルカリ水溶液を介して正極側へプロトンが移動できる。

また、電解質にパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜等を使用した空気電池においては、充電又は吸蔵処理により、水素極にあらかじめ吸蔵されたプロトンが、放電時に高分子電解質膜を介して空気極に供給される。

したがって、これらの電池は安定して電力を取り出すことが可能である。後述する実施例に示すように基本的にそれぞれ電池としての放電特性を保持することができる。

また、本発明の電池の二は、前記水素吸蔵用炭素質材料を燃料電池に適用したものである。すなわち、負極とプロトン伝導体と正極との積層構造において、前記水素吸蔵用炭素質材料を含む水素吸蔵部を配し、ここから水素を前記負極に向かって放出、供給する仕組みとすると、この放出された水素が負極における触媒作用によりプロトンを生成し、このプロトンが、上記プロトン伝導体にて生成されたプロトンと共に上記正極に移動し、酸素と化合して水を生成しつつ起電力を発生する。したがって、かかる燃料電池においては、

水素吸蔵部を設けない場合に比べ、水素供給が効率良く行え、またプロトンの伝導率が高い特徴がある。

結果として、次世代のクリーンエネルギー源である水素を貯蔵するための軽量、安価で安全、そして水素を有効に貯蔵し、発生させ、かつ輸送他に優れた水素吸蔵用炭素質材料を提供することができる。

本発明の前記目的は、例えば、負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極および／または前記正極が、ある所定の基準電位に対してプラスの電圧を印加した水素吸蔵可能な材料を、水素を含むガス雰囲気下で、処理した水素吸蔵材料を含んだことを特徴とする電池によって達成される。

本発明によれば、電解質に水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いたアルカリ蓄電池の場合は、充電時には、正極からアルカリ水溶液を介して、負極へプロトンが移動して、そこで吸蔵され、放電時には、負極側からアルカリ水溶液を介して、正極側へプロトンを移動させることができ、また、電解質にパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜などを使用した空気電池においては、充電または吸蔵処理によって、水素極にあらかじめ吸蔵されたプロトンが、放電時に、高分子電解質膜を介して空気極に供給される。したがって、本発明によれば、安定して電力を取り出すことのできる電池を提供することが可能になる。

本発明の前記目的はまた、負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、水素吸蔵材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えた燃料電池であって、前記水素供給部が、前記水素吸蔵材料に、ある所定の基準電位に対してプラスの電圧を印加可能な電圧印加手段を備えた燃

料電池によって達成される。

本発明によれば、負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、水素吸蔵材料を含み、水素を放出して、負極に供給するように構成された水素供給部を備えているから、水素供給部から放出された水素が、負極における触媒作用により、プロトンを生成し、生成されたプロトンが、プロトン伝導体によって生成されたプロトンとともに、正極に移動し、酸素と化合して、水を生成しつつ、起電力を発生する。したがって、本発明によれば、水素供給部を設けない場合に比べ、効率良く、水素を供給することができ、かつ、プロトンの伝導率が高い燃料電池を提供することが可能となる。

さらに、本発明によれば、燃料電池の水素供給部が、水素吸蔵材料に、ある規準電位に対するプラスの電圧を印加可能な電圧印加手段を備えているから、電圧印加手段によって、水素吸蔵材料に印加される前記プラスの電圧を制御することによって、水素供給部から放出される水素の放出量を、所望のように、制御することができ、燃料電池は発生する起電力を、所望のように、制御することが可能になる。

本発明の前記目的はまた、負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、水素吸蔵材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えた燃料電池の前記水素吸蔵材料に印加される、ある所定の規準電位に対するプラスの電圧を制御することを特徴とする燃料電池の水素放出制御方法によって達成される。

本発明によれば、水素吸蔵材料に印加されるプラスの電圧を制御

することによって、水素吸蔵材料からの水素の放出量を制御して、水素供給部から、負極に供給される水素量を、所望のように、制御することが可能になる。

図面の簡単な説明

図 1 は、炭素系電極を用いるアーク放電装置の構成図である。

図 2 は、アーク放電装置で製造される炭素質材料の構造を示す模式図であり、図 2 (A) はカーボンナノチューブ、図 2 (B) は C 60 フラーレン分子、図 2 (C) は曲率を有する炭素ススである。

図 3 は、白金を担持させた C 60 の複素インピーダンス測定の実験結果を示すグラフである。

図 4 は、シングルウォールカーボンナノチューブの P E E (Photo Electron Emission) 測定法における特性 (水素吸蔵前) を示すグラフである。

図 5 は、シングルウォールカーボンナノチューブの P E E (Photo Electron Emission) 測定法における特性 (水素吸蔵後) を示すグラフである。

図 6 は、マルチウォールカーボンナノチューブの P E E (Photo Electron Emission) 測定法における特性 (水素吸蔵前) を示すグラフである。

図 7 は、水素吸蔵放出システムの概略断面図である。

図 8 は、C 60 フラーレン分子の構成図である。

図 9 は、C 70 フラーレン分子の構成図である。

図 10 は、C 60 フラーレン分子の重合体 (重合度 2) の構造を示

す模式図であり、図 10 (A) は〔2 + 2〕環状付加反応による 1, 2 - (C60) 2 の構造、図 10 (B) は〔2 + 2〕環状付加反応による D2 h - Sym、C116 の構造を示す。

図 11 は、C70 フラーレン分子の重合体（重合度 2）の構造を示す模式図である。

図 12 は、C60 フラーレン分子の配列状況を示す模式図である。

図 13 は、C60 フラーレン分子の重合状態（重合度 3）を示す模式図である。

図 14 は、C60 フラーレン分子が更に高温で処理されたときの重合状況を示す模式図である。

図 15 は、1, 2 - (C60) 2 の構造緩和過程に生じると考えられる C120 (b) の分子構造である。

図 16 は、構造緩和過程に生じると考えられる C120 (c) の分子構造である。

図 17 は、構造緩和過程に生じると考えられる C120 (d) の分子構造である。

図 18 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C118 分子の構造を示す模式図である。

図 19 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C116 分子の構造を示す模式図である。

図 20 は、C60 フラーレン分子の重合体（重合度 2）の構造を示す模式図であり、〔2 + 2〕環状付加反応による 1, 2 - (C60) 2 の構造を示す。

図 21 は、フラーレン分子の電解重合装置の一例を示す模式図である。

図 2 2 は、C60 フラーレン分子の重合体（4 量体）の模式的構造図である。

図 2 3 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の 2 量体構造〔C140（a）〕を示す図である。

図 2 4 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（b）〕を示す図である。

図 2 5 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（c）〕を示す図である。

図 2 6 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（d）〕を示す図である。

図 2 7 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（e）〕を示す図である。

図 2 8 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（f）〕を示す図である。

図 2 9 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（g）〕を示す図である。

図 3 0 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（h）〕を示す図である。

図 3 1 は、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C70 分子の他の 2 量体構造〔C140（i）：D_{2h}対称〕を示す図である。

図 3 2 は、C70 フラーレン分子のナンバリングシステムを示す図である。

図 3 3 は、母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

図 3 4、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

図 3 5は、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

図 3 6は、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

図 3 7は、水素吸蔵用炭素質材料を用いた燃料電池の断面図である。

図 3 8は、アルカリ蓄電池の概略的構成図である。

図 3 9は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の一例を示すグラフである。

図 4 0は、空気電池の概略図である。

図 4 1は、空気電池の放電特性の一例を示すグラフである。

図 4 2は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 4 3は、複素インピーダンス測定用機器の概略図である。

図 4 4 A及び図 4 4 Bは、水素吸蔵用炭素質材料ペレットの電気的な等価回路を比較して示す図である。

図 4 5は、白金を担持させた C 60の複素インピーダンス測定の特性を示すグラフである。

図 4 6は、M W C N Tに水素を吸蔵させたときの抵抗成分の減少の様子を示す特性図である。

図 4 7は、C V D (Chemical Vapor Deposition)法に用いる装置の概観図である。

図 4 8は、レーザーアブレーション法に用いる装置の概観図である。

図 4 9 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 5 0 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 5 1 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 5 2 は、試料に電圧を印加した際における水素ガス圧力変化を示すグラフである。

図 5 3 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 5 4 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 5 5 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 5 6 は、本発明の水素吸蔵用炭素質材料の製造に使用可能な焼成装置の一例を示す概略的構成図である。

図 5 7 は、水素吸蔵用炭素質材料の一例の顕微鏡写真を図面化したものである。

図 5 8 は、焼成温度と水素吸蔵量との関係を示すグラフである。

図 5 9 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 6 0 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 6 1 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 6 2 は、水素吸蔵用炭素質材料の他の例の顕微鏡写真を図面化したものである。

図 6 3 は、電解時のレドックスポテンシャルカーブを示すグラフである。

図 6 4 は、水素吸蔵材料の水素ガス放出温度特性の一例を示す特性図である。

図 6 5 は、水素吸蔵材料の水素ガス放出温度特性の他の例を示す特性図である。

図 6 6 は、フッ化フラーレンの T O F - M S スペクトルである。

図 6 7 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 6 8 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 6 9 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 7 0 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 7 1 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 7 2 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 7 3 は、水素吸蔵用炭素質材料の他の例の顕微鏡写真である。

図 7 4 は、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性の他の例を示すグラフである。

図 7 5 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 7 6 は、空気電池の放電特性の他の例を示すグラフである。

図 7 7 は、燃料電池における発電試験の結果を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を適用した水素吸蔵用炭素質材料、その製造方法、さらにはそれを用いた電池（燃料電池を含む。）について、図面を参照しながら説明する。

本発明は、第 1 に、水素吸蔵用炭素質材料が水素をプロトンの状態で貯蔵するというのが大きな特徴である。

そこで、先ず、この水素をプロトンの状態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料について説明する。

かかる水素吸蔵用炭素質材料は、例えば、炭素系電極を用いるアーク放電法により製造することができる。

図 1 は、炭素質材料を製造するためのアーク放電装置の一例を示すもので、これは真空チャンバとも呼ばれる反応室 1 内にいずれもグラファイト等の炭素棒からなる陰極 2 と陽極 3 とが間隙 G を介して対向配置され、陽極 3 の後端は直線運動導入機構 4 に連絡され、各極はそれぞれ電流導入端子 5 a、5 b に接続されている。

このような構成において、反応室 1 内を脱気したのち、ヘリウム等の希ガスで充填させ、各電極に直流を通電すると、陰極 2 と陽極 3 との間にアーク放電が生じ、反応室 1 の内面、すなわち、側壁面、天井面、底面及び陰極 2 上にスス状の水素吸蔵用炭素質材料が堆積する。なお、側壁面等に予め小容器を取付けておけば、その中にも水素吸蔵用炭素質材料が堆積する。

ただし、上記は直流通電方式を採用した場合で、それを交流通電方式に切り換えたときは、直流通電方式ほど多くの水素吸蔵用炭素質材料が電極上に堆積することはないが、反応室 1 内には少量ながら水素吸蔵用炭素質材料が生成する。

いずれにせよ、反応室 1 から回収されたスス状の水素吸蔵用炭素質材料には、図 2 (A) に示すようなカーボンナノチューブ、図 2 (B) に示す C60 フラーレン、及び図示はしないが C70 フラーレン、それに図 2 (C) に示す炭素スス等が含有されている。この炭素ススは、フルーレン分子やカーボンナノチューブに成長し切れなかった曲率を有するススである。なお、このスス状の水素吸蔵用炭素質

材料の典型的な組成を挙げると、C₆₀、C₇₀等フラーレンが10～20%、カーボンナノチューブが数%、その外に多量の炭素ス等が含まれる。

上記の如きアーク放電法により製造された前記水素吸蔵用炭素質材料は、メカニズムは定かではないがその中に含まれるカーボンナノチューブに由来して、良好な水素吸蔵能を発揮することができる。

このカーボンナノチューブも含め、曲率を有する水素吸蔵用炭素質材料は、電子の π 軌道と σ 軌道の直交性が消失し、LUMO（最低非占有軌道）レベルが σ - π 直交系の材料に比べ低下する。このことは、上記水素吸蔵用炭素質材料が強い電子受容体になったことを意味する。

即ち、この水素吸蔵用炭素質材料に、水素から電荷分離されたプロトンが接触すると、この炭素質材料の強い電子受容性のために、プロトンの状態が維持され、最終的には水素がプロトンの状態で水素吸蔵用炭素質材料に高密度で多量に貯蔵される。

前記水素吸蔵用炭素質材料中にはカーボンナノチューブ以外にフラーレン分子として、一般式C_n（但し、nは球状構造を構成し得る20以上の偶数である。）で表わされるもの、中でもC₆₀フラーレン又はC₇₀フラーレンのそれぞれ単体、もしくはこれらの混合物、さらにはC₇₀以上の高次フラーレンが含まれていることが望ましい。

上述の水素吸蔵用炭素質材料中には、故意に遷移金属、好ましくは鉄、希土類元素、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、白金、またはこれらの合金を含有させることが好ましい。

その手段としては、少なくとも一方の電極に遷移金属を含む炭素系電極を用いて、アーク放電法を行えばよい。

このようにアーク放電を行なうと、遷移金属の触媒的作用によりカーボンナノチューブの収率が高まり、曲率を有する水素吸蔵用炭素質材料の生成を促進させることができる。なお、遷移金属はレーザーアブレーション法でカーボンナノチューブを生成する際、触媒的作用を行なうことで知られており、その方法で生成したカーボンナノチューブを収集し、それを水素吸蔵用炭素質材料に添加混合してもよい。

更に、前記遷移金属を含有する水素吸蔵用炭素質材料、あるいはそれを含有しない水素吸蔵用炭素質材料でも、それらの少なくとも表面に対し、水素分子を水素原子へ、更にはプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属を公知の方法で10重量%以下、担持させることが好ましい。

そのような触媒能を有する好ましい金属としてたとえば白金もしくは白金合金を挙げることができる。

このような金属を担持させると、それを担持させない場合に比べ、水素吸蔵能をより高めることができる。

さらに、電子供与体であるフッ素やアンモニア等のアミン系分子を水素吸蔵用炭素質材料と混合すること又は結合させることで、電荷分離がより能率的に生じることも明らかとなった。

したがって、前記水素吸蔵用炭素質材料は電子供与体と混合させて用いても良く、この場合、電子供与体としてフッ素又はアンモニアなどのアミン系分子を用いてよい。

いずれにしても、常温以上の温度領域で水素の貯蔵が可能となるのが好ましい。

上記の水素吸蔵用炭素質材料によると、先にも述べたようにこの

材料自体が強い電子受容体であるため、電荷分離された水素は、この炭素質材料の中ではプロトンの形態を維持する。そのため占有体積が大幅に小さくなり、従来の水素原子の化学吸着による貯蔵に比して多量の水素を水素吸蔵用炭素質材料中に貯蔵することが可能となる。即ち、水素吸蔵用炭素質材料は、電荷分離された水素を最終的にはプロトン（陽子）の状態で高密度かつ多量に貯蔵できる。

次に水素吸蔵能に関わりのある仕事関数（単位 e V）について説明する。

過去の実験によると、水素吸蔵能のないグラファイトの仕事関数は P E E（Photo Electron Emission）法では約 4.85 e V であった。また水素吸蔵能のないアモルファスカーボンも約 4.8 e V であった。すなわち仕事関数が 4.85 e V 以下の材料には水素吸蔵能がないと考えられた。

一方、構造的に曲率を有する炭素ススの仕事関数は 4.9 e V であり、図 3 の測定結果から得られたメカニズムによると水素吸蔵能を有することが実験から明らかとなった。

この水素吸蔵能を測る指標となる複素インピーダンス又は直流抵抗の測定について、図 3 を参照して説明する。

なお、複素インピーダンスの測定は後述の実施例 4 と同様に行なった。試料は白金を担持した C₆₀ フラーレンである。

図 3 は、水素吸蔵前後の試料の抵抗値を測定したデータを示すもので、図中の（a）が吸蔵中、（c）が吸蔵前である。C₆₀ は半導体材料であるから複素インピーダンスの測定を行なう。したがって図中の水平軸が直流抵抗成分である。

この図 3 によると、C₆₀ フラーレンは水素の吸蔵の前後で約 1 桁

(吸蔵前： $1e^+$ 、吸蔵後： $8e^+$)の変化が見られる。この炭素質材料は吸蔵能が約2重量%であるが、この直流抵抗成分は大雑把に見積って、水素吸蔵による電荷移動、又は荷電子生成に伴う荷電粒子数の変化の逆数であるので、抵抗の減少はすなわち水素吸蔵量の増加である。したがって、50%の抵抗成分の変化は約1重量%の吸蔵を意味する。

C₆₀は半導体性を有するので複素インピーダンスの測定を行なうが、一般の炭素材料を初めとする導電性材料については、直流抵抗の変化を観察すればよく、たとえば図3は、そのような系においても同様に水素の吸蔵による抵抗成分の減少が見られることを示している。

このような電荷移動ないし荷電粒子の生成は、炭素系材料に限らず、水素分子又は水素原子と電荷のやりとりを可能にする系においても、前記測定法は吸蔵能を測る良い指標となる。

とくに、構造的に曲率を有する炭素系材料に関しては、水素はプロトンの形で吸蔵されるが、このような場合は前記測定法はとくに理解し易い指標となる。

なお、構造的に曲率をもつ好ましい炭素系材料としては、フラーレンC_n (n=36、60、70、72、74・・・) で表わされる球状炭素分子のこと)、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンなどが挙げられる。

一方、図4によるとシングルウォールカーボンナノチューブの仕事関数も5.15 eVであり、カーボンナノチューブにも前記のメカニズムによる水素吸蔵能があることは実験的に確認された。図5

に示すように、水素吸蔵後には、仕事関数は 4.86 eV に低下している。

図 6 に示すように、マルチウォールカーボンナノチューブの仕事関数も 4.95 eV であり、同様に水素吸蔵能があることが実験的に確認された。

またフラーレン類、例えば C60 等も仕事関数が約 6.8 eV であることが分かっており、この水素吸蔵用炭素質材料も前記のメカニズムによる水素吸蔵能を有することが判明した。

この事実によれば、水素吸蔵能を司るのは炭素質材料が持つある特殊な構造によるのではなく、炭素質材料の仕事関数の値、言い換えればバランズエッジの位置によることを示唆している。すなわち、仕事関数が 4.9 eV を超える水素吸蔵用炭素質材料は、電荷分離した水素をプロトンの状態に効率的に維持し、最終的には水素をプロトンの状態で高密度かつ多量に貯蔵できる。

さらに水素吸蔵用炭素質材料は、炭素系電極を用いるアーク放電法の他に、CVD（化学的気相成長）法、レーザーアブレーション法又は SiC（シリコンカーバイド）高温処理法等により製造することができる。そして、図 2 に示すように水素吸蔵用炭素質材料の構成要素はフラーレン（fullerene）、カーボンナノチューブ（carbon nanotube）、炭素スス（carbon soots）等である。これらはいずれも構造上の曲率を有する水素吸蔵用炭素質材料である。

以上のように、本発明においては、水素吸蔵用炭素質材料に水素をプロトンの状態で貯蔵させることが大きな特徴である。

そこで次に、水素吸蔵用材料にプロトンの状態で水素を吸蔵させるための処理方法について述べる。これが本発明の第 2 の特徴であ

る。

水素吸蔵用材料にプロトンの状態で水素を吸蔵させるためには、水素吸蔵可能な材料に、所定の基準電位に対してプラスの電圧を印加し、水素を含むガス雰囲気下で処理する。

図 7 は、上記処理を実現するための水素吸蔵放出システムの略断面図である。

図 7 に示されるように、水素吸蔵放出システムは、ステンレス製の耐圧容器 11 と、蓋部材 12 とを備え、耐圧容器 11 と蓋部材 12 は、ねじ 13 およびメタルシール 14 によって、密閉可能に連結されている。蓋部材 12 には、開口部 15 が形成され、開口部 15 にはガス通路 16 が接続されている。

ガス通路 16 には、バルブ 17 が設けられ、また、切り換えバルブ 18 を介して、水素ガス供給源 19 がガス通路 16 に接続され、切り換えバルブ 20 を介して、窒素ガス供給源 21 がガス通路 16 に接続されている。

図 7 に示されるように、耐圧容器 11 内には、互いに対向するように、一対のステンレス板 30、31 が設けられ、一方のステンレス板 30 には、周壁部がステンレスメッシュ 32 によって形成され、水素吸蔵材料 33 を収容する水素吸蔵材料ホルダー 34 が設けられている。一対のステンレス板 30、31 の間には、他方のステンレス板 31 に近接して、絶縁性プラスチックメッシュ板 35 が配置されている。本実施態様においては、水素吸蔵材料 33 として、カーボンナノチューブが、水素吸蔵材料ホルダー 34 中に収容されている。

図 7 に示されるように、一対のステンレス板 30、31 には、そ

れぞれ、導線 3 6、3 7 が接続され、導線 3 6、3 7 は、メタルシール 1 4、1 4 を介して、電源 3 8 に接続されている。他方のステンレス板 3 1 には、さらに、導線 3 9 によって、接地電位に保持された耐圧容器 1 1 に接続されている。

電源 3 8 は、コントローラ 4 0 によって制御され、一对のステンレス板 3 0、3 1 の間に、所望の電圧が印加可能に構成されている。

以上のように構成された本実施態様にかかる水素吸蔵放出システムは、以下のようにして、水素吸蔵材料 3 3 に水素を吸蔵する。

まず、バルブ 1 7 とともに、切り換えバルブ 2 0 が開かれ、窒素ガス供給源 2 1 から、窒素ガスが、ガス通路 1 6 を介して、耐圧容器 1 1 内に導入され、耐圧容器 1 1 内が、窒素ガスによって置換される。

耐圧容器 1 1 内が、窒素ガスによって十分に置換された後、切り換えバルブ 2 0 が閉じられ、切り換えバルブ 1 8 が開かれて、水素ガスが、ガス通路 1 6 を介して、水素ガス供給源 1 9 から、耐圧容器 1 1 内に導入される。

その後、切り換えバルブ 1 8 およびバルブ 2 0 が閉じられ、コントローラ 4 0 が操作されて、電源 3 8 から、ステンレス板 3 0 に、耐圧容器 1 1 の電氣的に接続されたステンレス板 3 1 を規準として、プラスの電圧 V 1 が印加される。

水素吸蔵材料 3 3 を収容する水素吸蔵材料ホルダー 3 4 の周壁部がステンレスメッシュ 3 2 によって形成されているため、水素ガスは、水素吸蔵材料ホルダー 3 4 に収容された水素吸蔵材料 3 3 であるカーボンナノチューブと接触し、カーボンナノチューブ 3 3 に吸蔵される。

ここに、本実施態様においては、ステンレス板 30 にステンレス板 31 を基準として、プラスの電圧 V_1 が印加されているため、カーボンナノチューブ 33 の電子準位がシフトされ、HOMO レベルおよび LUMO レベルの双方が低くなっているため、より多くの水素がカーボンナノチューブ 33 に吸蔵される。

このようにして、カーボンナノチューブ 33 中に吸蔵された水素は、以下のようにして、カーボンナノチューブ 33 から放出される。

まず、バルブ 17 が開かれ、次いで、コントローラ 40 が操作されて、電源 38 から、ステンレス板 30 に、ステンレス板 31 を基準として、前述の V_1 よりも低いプラスの電圧 V_2 が印加される。

その結果、カーボンナノチューブ 33 の電子準位がシフトされ、HOMO レベルおよび LUMO レベルの双方が高くなり、カーボンナノチューブ 33 の水素吸蔵能力が低下するため、カーボンナノチューブ 33 中に吸蔵された水素が水素ガスの形で放出され、水素ガスは、ガス通路 16 を介して、取り出される。

水素の放出量は、コントローラ 40 によって、ステンレス板 30 のステンレス板 31 に対する電圧を制御することによって、任意に制御することができ、また、ステンレス板 30 に、ステンレス板 31 を基準として、 V_2 よりも高い電圧 V_1 を印加することによって、水素の放出を停止させることができる。

本システムによれば、ステンレス板 30 に、基準電位を有するステンレス板 31 に対して、プラスの電圧 V_1 を印加するのみで、より多くの水素をカーボンナノチューブ 33 中に吸蔵させることができ、きわめて簡易な方法で、カーボンナノチューブ 33 の水素吸蔵能力を向上させて、より多くの水素を吸蔵させることが可能になる。

また、本システムによれば、カーボンナノチューブ 33 に水素を吸蔵させる際に、ステンレス板 31 を基準としてステンレス板 30 に印加した電圧よりも低いプラスの電圧 V2 を印加するのみで、カーボンナノチューブ 33 中に吸蔵された水素を放出させることができ、また、コントローラ 40 によって、一对のステンレス板 30、31 の間に印加する電圧を制御することによって、水素の放出量を制御することが可能になり、さらに、ステンレス板 31 を基準として、電圧 V2 よりも高いプラス電圧を、ステンレス板 30 に印加することによって、水素の放出を停止させることができるから、きわめて簡易な方法で、水素の放出量を制御するとともに、水素の放出、放出停止を制御することが可能になる。

本発明は、第 3 の特徴として、水素を吸蔵し得る各種炭素質材料を提供することを挙げることができる。

そこで、以下、これら炭素質材料について説明する。

先ず、本発明の水素吸蔵用炭素質材料としては、フラーレン分子の単体又はその混合物を、非酸化性ガス中で焼成し、重合体化したものを挙げることができる。

ここで、フラーレンなる物質の開発の歴史について概略的に触れておく。

フラーレンは、図 8 に示すような C60、図 9 に示すような C70 を始めとする球状炭素分子の総称で、1985 年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985, 318, 162.)。

実際にその製造方法が確立されるのはさらに 5 年後のことで、1

990年に炭素電極のアーク放電法によるC₆₀フラーレンの製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた (Kratschmer, W.; Postiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 170, 167. Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Postiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* 1990, 347, 354.)。

フラーレン分子は真空下または減圧下で容易に気化できるので、蒸着膜を形成し易い素材である。

しかしながら、最も大量生産のきくC₆₀やC₇₀等のフラーレン分子は、双極子モーメントがゼロであることから、分子間にはファン・デル・ワールスカしか働かず、その蒸着膜は強度的に脆弱である。さらに、この蒸着膜はフラーレン分子間に酸素分子等が入り込み易く、拡散侵入したその酸素分子は常磁性中心を発現させるので、薄膜特性の安定性の面から問題が生じる。

こうした弱点を克服する手段の一つとして、フラーレン分子同士を重合する、いわゆるフラーレン重合体（薄膜）の製造方法が既に開発されている。たとえば、光誘起による重合体の製造方法がその一例である。[(a) Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W. T.; Bi, X. X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. S.; Duncan, M. A.; Amster, I. J. *Science* 1993, 256, 955. (b) Cornett, D. C.; Amster, I. J.; Duncan, M. A.; Rao, A. M.; Eklund, P. C. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5036. (c) Li, J.; Ozawa, M.; Kino, N.; Yoshizawa, T.; Mitsuki, T.; Horiuchi, H.; Tachikawa, O.; Kishio, K.; Kitazawa, K. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 572.]

さらに、圧力や熱をフラーレン分子にかけるとか、あるいは分子衝突のような手法によってもフラーレン重合体を製造することがで

きる。〔分子衝突法(a) Yeretzian, C.; Hansen, K.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* 1992, 359, 44. (B) Whetten, R. L.; Yeretzian, C. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3801. (C) Hansen, K.; Yeretzian, C.; Whetten, R. L. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 218, 462. d) Seifert, G.; Schmidt, R. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3845. イオンビーム法 a) Seraphin, S.; Zhou, D.; Jiao, J. J. *Mater. Res.* 1993, 8, 1895. (b) Gaber, H.; Busmann, H. G.; Hiss, R.; Hertel, I. V.; Romberg, H.; Fink, J.; Bruder, F.; Brenn, R. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 8244. 圧力法 (a) Duclos, S. J.; Brister, K.; Haddon, R. C.; Kortan, A. R.; Thiel, F. A. *Nature* 1991, 351, 380. (b) Snoke, D. W.; Raptis, Y. S.; Syassen, K. *Phys. Rev.* 1992, B45, 14419. (c) Yamawaki, H.; Yoshida, M.; Kakudate, Y.; Usuda, S.; Yokoi, H.; Fujiwara, S.; Aoki, K.; Ruoff, R.; Malhotra, R.; Lorents, D. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 11161. (d) Rao, C. N. R.; Govindaraj, A.; Alyer, H. N.; Seshadri, R. J. *Phys. Chem.* 1995, 99, 16814.〕

一方、本発明者はこれまでに前記重合法に替わり得る工業的なフラーレン重合法の開発に成功している。その代表例の一つとして、プラズマ重合法を挙げることができる。この重合法により成膜される薄膜は、フラーレン分子が電子励起状態やイオン化状態を経て重合してできた薄膜である。(Takahashi, N.; Dock, H.; Matsuzawa, N.; Ata, M. J. *Appl. Phys.* 1993, 74, 5790.)

その微細構造は一般に重合度の余り高くない分布の異なるフラーレン重合体から構成され、主としてフラーレン分子の2量体を含むのが特徴である。そして、C₆₀の2量体の場合はC₆₀の〔2+2〕環状付加によって図10(A)に示すような、1, 2-C(C₆₀)₂、が生成され、それが、図10(B)に示すような安定なD_{2h}

— Sym. C116 転移すると考えられるので、結果的には後者の方が高い効率で生成される。

また、C70の2量体の場合も、まずC70から図11に示すような環状付加体が生成され、それが図10(B)と同様、安定な2量体の構造(図示せず)に転移していくと考えられる。

本発明者の検討によると、フラーレンの単体であれ、フラーレン同士の混合物であれ、フラーレン分子を非酸化性雰囲気の下で適当な温度で焼成すると、少なくとも前述した安定な2量体を含む重合体で構成されている焼成体を得られ、この安定な重合体を主成分として含む焼成体が、実は水素吸蔵能を発揮させる上で基本的な母材になり得ることが判明した。

更なる研究の結果、前記焼成時に、原料となるフラーレンに炭素のオーダリング(安定な構造にすること)を促進する金属又はその化合物を添加しておき、この混合物を焼成することが好ましい。そして、これら添加物を含む焼成体又はそれを含まない焼成体でも、それらの表面に対し、特に水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へ分離する触媒能を有する金属触媒粒子(層でもよい)を担持させれば、室温下でも優れた水素吸蔵能が発現することが明らかになった。

前記原料としてのフラーレンは一般式C_nで表すことができ、そのnは球状構造を形成し得る20以上の偶数(たとえば60、70、78、80、82、84・・・)である。代表的なのはC60やC70フラーレンであり、これらはそれぞれ単体として用いてもよいし、また混合物にして用いてもよい。また、この混合物あるいはそれぞれの単体はC70以上の高次フラーレン(Higher Fullerene)を含有

したまま用いてもよい。これらのフラーレン類は、炭素電極のアーキ放電法により低コストで容易に製造することができる。

前記非酸化性ガスとしては、不活性ガス、窒素ガス又は水素ガスの、それぞれ単独もしくは2種以上の混合ガスが使用される。この際、水素ガスの分圧は析出炭素に対するエッチングの効果に明瞭に反映されるが、本発明では水素の分圧は0～100%の範囲で任意の値でよい。

なお、非酸化性ガスには一般に少量の有機化合物のガスを添加混合することが好ましい。このような有機化合物の主な具体例としては、たとえばトルエンやアセトンなどを挙げることができる。このようにすると、焼成体中の炭素原子の配位が促進され、或いは炭素原子が補給され、重合体の構造や炭素質膜が安定化することがある。

前記フラーレン分子の単体又は混合物を焼成するとき、一般に、予めこれらに炭素のオーダリングを促進する金属又はその化合物、たとえば金属酸化物や金属配位化合物を添加しておくことが好ましい。これによって、顕著なオーダリング効果が得られるからである。

前記オーダリング用金属としては、鉄、ニッケル、バナジウム等の遷移金属又はランタノイド金属が好ましい。特に焼成温度が1000℃付近の炭素のオーダリングに対しては、鉄やニッケル等の遷移金属が最も高い触媒能を示す。

前記焼成の工程は、非酸化性ガスの供給、排出手段を備えた公知の加熱装置、たとえば電気炉や高周波炉などを用いて実施することができる。その場合、特に焼成温度を600～2000℃、好ましくは800～1300℃に保つことが望ましい。

フラーレン分子はその焼成過程で焼成温度が十分低い場合は単体

構造を維持しているが（常圧下でも少量のフラーレンは気化する）、焼成温度が600℃前後になると、分子の骨格が変化して重合構造が生成され、それと単体分子との間に解離平衡が始まる。さらに昇温すると、安定な構造の重合体が生成されることが考えられる。

これを、C60フラーレン分子3個の例に基づいて模式的に説明したのが、図12、図13及び図14である。即ち、図12は、C60フラーレン分子の結晶状態を示しており、各単体分子は互いにファンデルワールス半径（3.4 Å）の距離を維持している。これが昇温すると、熱（及び触媒）の影響により図13に示す重合構造が生成され、これと図12に示した単体構造との間に解離平衡が始まり、さらに昇温すると、図14に示すようにグラファイト面が曲がった重合構造が生成される。

C60フラーレン分子が2個の場合でも同様に、焼成温度が600℃付近と低い場合に、前記2量体の重合構造と分子単体との間に解離平衡が始まり、このときは、顕微鏡による観察でもグラファイト構造が組織化される現象は見られない。それが、更に昇温して800℃前後になると、図10に示すような安定なC60フラーレンの2量体構造に転移する。

続いて、900～1000℃に昇温すると、オーダリング用金属が核となったグラファイトやナノチューブが生成され、顕微鏡による観察でも、歪んだ不完全なグラファイト等の構造を目視することができる。なお、金属が先にカーバイド化した場合には、グラファイトがカーバイド表面の構造を反映した形でオーダリングされる。

更に1000℃以上に昇温すると、金属カーバイドや金属を核とするグラファイトナノカプセル構造が増加することが、顕微鏡でも

観測できる。水素の吸蔵能を高めるためには、このカプセル構造は存在しない方が好ましく、したがって機械的な粉碎等によりそれを破壊することが好ましい。なお、更に2000℃を越えて著しく昇温した場合は、より平面性のよいグラファイトのオーダリングが開始され、この構造は水素の吸蔵にとって不利に働く。

以上の理由により、本発明では前記焼成温度を600～2000℃、とくに800～1300℃の範囲に維持するのが好ましい。

前記の焼成によって製造された、前記オーダリング用添加物を含む焼成体、あるいはそれを含まない焼成体の表面に対し、水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へと分離する触媒機能を有する金属（合金も含めた意味）触媒を担持させることが特に好ましい。これにより、金属触媒量が少なくても、水素の吸蔵能が室温下でも促進されるからである。この金属触媒の担持の形態は、層状も採用可能であるが、通常は微粒子状が好ましい。金属触媒が微細であればあるほど、その表面における触媒反応が促進され、粗大粒子の場合の比べ金属の使用量を大幅に削減することができるからである。

前記金属触媒の微粒子はできるだけ微細なものが好ましく、具体的には平均粒径1μm以下、とくに100nm以下とするのがよい。

そして、前記金属触媒の微粒子を前記焼成体に担持させるときは、10重量%以下の含有量とすることが望ましい。

前記金属触媒としては、白金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケルランタン合金、チタン鉄合金などが用いられる。好ましいのは、白金又はパラジウム等の単体金属の微粒子、或いはこれらの個々の合金

の微粒子で、とくに白金系合金の微粒子が好ましい。

前記焼成体の表面に前記触媒金属又は粒子を担持させるには、スパッタ、真空蒸着、化学的手法、混合等の公知の手法を用いるとよい。

そして、前記白金又は白金系触媒の微粒子を前記焼成体に担持させるときは、白金錯体を含む溶液を用いる化学的担持法か、又は白金を含む電極を用いるアーク放電法の手法を適用するとよい。前者の化学的担持法では、たとえば塩化白金酸水溶液を亜硫酸水素ナトリウムや過酸化水素で処理し、次にこの溶液に前記焼成体を攪拌する。この方法は燃料電池の触媒電極作製時に用いられるもので、液相化学担持方法とも呼ばれる。

後者のアーク放電法では、アーク放電の電極部に白金や白金合金を部分的に組み込んでおき、それをアーク放電させることによって蒸発させ、チャンバー内に収納してある前記焼成体上に付着させる。

以上、説明した如く、特殊に安定した構造のフラーレン重合体を含む焼成体を母材とするので、その重合体の表面に白金等の触媒微粒子を担持した場合は、水素をより効率的に且つより大量に吸蔵でき、軽量で運搬が容易であり、構造破壊を伴わずに室温レベルでの反復使用が可能で、取扱上も安全である。そして、白金等の金属触媒の使用量も削減でき、出発原料のフラーレンも低コストで容易に製造でき、資源調達面で問題がない上に、使用時に環境破壊等の問題も起こさないと言う、優れた実用性を発揮することができる。

次に、本発明の水素吸蔵用炭素質材料として挙げられるのが、フラーレン分子の単体またはその混合物の電解重合体である。

そこで、この電解重合体について説明する。

従来法に代わる工業的なフラーレン重合法（又は製膜方法）として注目に値するのが、本発明者が先に提唱したプラズマ重合法やマイクロ波（プラズマ）重合法である。（たとえばTakahashi, N.; Dock, H.; Matsuzawa, N.; Ata, M. J. Appl. Phys. 1993, 74, 5790.）。

このような方法で得られるフラーレン重合体（図10及び図11等）の膜は、フラーレン分子が電子励起状態を経て重合してできた薄膜であり、フラーレン蒸着薄膜に比較して強度が格段に増加し、緻密にしてかつ柔軟性に富む。そして真空中でも大気中でもその電子物性がほとんど変化しないことから、その緻密な薄膜構造が酸素分子等による膜内部への拡散進入を効果的に抑制しているのだと考えられる。事実、このような方法で緻密な薄膜を構成するフラーレンの多量体が生成されることは、レーザアブレーション法による飛行時間型質量分析によって知ることができる。

プラズマ法の種類を問わず、フラーレン重合体膜の電子物性はその重合形態に大きく依存するものと思われる。実際にマイクロ波プラズマ法により得られたC60の重合体膜の質量分析結果は、以前発明者らが報告したC60のアルゴンプラズマ重合体薄膜のそれと、酷似している〔Ata, M.; Takahashi, N.; Nojima, K. J. Phys. Chem. 1994, 98, 9960. Ata, M.; Kurihara, K.; Takahashi, J. Phys. Chem. B 1996, 101, 5. 参照〕。

フラーレン重合体の微細構造については、パルスレーザ励起の飛行時間型質量分析（TOF-MS）によって推定することができる。一般に高分子量のポリマーを非破壊的に測定する方法として、マトリックスアシスト法が知られている。

しかし、フラーレン重合体を溶解する溶媒が存在しないことから、

重合体の実際の分子量分布を直接評価することは困難である。LD ITOF-MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectroscopy) による質量評価も、適当な溶媒が無いことと、C60とマトリックス分子とが反応してしまうためマトリックスアシスト法が適用できない等の理由により、実際のフラーレン重合体の質量分布を正確に評価することは困難である。

C60重合体の構造は、C60が重合を起さない程度のレーザパワーのアブレーションで観測したLD ITOF-MSの多量体のピーク位置や2量体のプロファイルから、推定することができる。たとえば50Wのプラズマパワーで得られたC60重合膜のLD ITOF-MSは、C60分子間の重合が4個の炭素のロスを伴う過程が最も確率的に高いことを示している。即ち、2量体の質量領域においてC120はマイナープロダクトであり、最も高い確率で生成するのはC116である。

また半経験的レベルのC60の2量体の計算によると、このC116は図10(B)に示すようなD_{2h}対称C116であると考えられる。これはC58の再結合によって得られるが、このC58はC60のイオン化状態を含む高い電子励起状態からC2が脱離して生成されることが報告されている [(a)Fieber, Erdmann, M. et al, Z. Phys. D1993, 26, 308. (b)Petrie, S. et al, Nature 1993, 356, 426. (c)Eckhoff, W.C.; Scuseria, G.E.; Chem. Phys. Lett. 1993, 216, 399.]。

この開殻C58分子が5員環2個が隣接する構造へ転位する以前に2分子で結合すれば、図10(B)に示されるC116が得られる。しかし本発明者は、C60のプラズマ重合の初期の過程ではあくまでも励起3重項メカニズムによる[2+2]環状付加反応(反応生成

物は図10(A)に示す)が生じると考えている。前記のように最も高い確率でC116が得られるのは、C60の電子励起3重項状態から[2+2]環状付加反応により(C60)₂が生成され、そのシクロブタンを形成する4個のsp³炭素が脱離し、2個のC58開殻分子が再結合するためと考えられる。

例えば、TOF-MSのイオン化ターゲット上のC60微結晶に強いパルスレーザー光を照射すると、マイクロ波プラズマ重合法と同様にフラーレン分子が電子励起状態を経て重合が起こるが、C60光重合体のピークとともにC58、C56等のイオンも観測される。

しかし、C58²⁺あるいはC2⁺等のフラグメントイオンは観測されないことから、前記Fieber.Erdmannらの文献に述べられているようなC60³⁺から直接C58²⁺とC2⁺へフラグメンテーションすることは、この場合には考えられない。また、C₂F₄ガスプラズマ中でC60を気化させて製膜した場合、そのLDITOF-MSにはC60のFあるいはC₂F₄のフラグメントイオンの付加体のみが観測され、C60重合体は観測されない。このようにC60重合体の観測されないLDITOF-MSには、C58、C56等のイオンも観測されないという特徴がある。これらの観測結果もまた、C2の損失がC60重合体を経てから起こることを支持している。

それでは、そのC2損失は、プラズマ重合において果して図10(A)に示す[2+2]環状付加反応による1,2-(C60)₂から直接起こるのだろうか。この問題をムーリーや大澤らは1,2-(C60)₂の構造緩和のプロセスを提唱して以下のように説明している〔(a)Murry,R.L.et al,Nature 1993,366,665.(b)Strout,D.L.et al,Chem.Phys.Lett. 1993,214,576.Osawa,E.私信〕。

両者とも図10(A)に示す1, 2-(C60)₂の構造緩和の初期過程では、クロスリンク部位の最も歪みの大きい1, 2-C-C結合の開裂した図10のC120(b)を経て、Stone-Wales 転位 (Stone, A.J.; Wales, D.J. Chem. Phys. Lett. 1986, 128, 501. (b) Satio, R. Chem. Phys. Lett. 1992, 195, 537.) によるはしご型のクロスリンクを有する図16のC120(c)から、図17のC120(d)が生成されるところとしている。図10(A)の1, 2-(C60)₂から図15のC120(b)へ転位するとエネルギー的に不安定化するが、さらに図16のC120(c)から図17のC120(d)と転位するにつれて再度安定化する。

このようにマイクロ波プラズマ誘起によるC60の重合において観測されるnC₂の損失が、その初期過程と考えられる図10(A)の1, 2-(C60)から直接起こるのか、あるいはこれがある程度構造緩和した後で起こるのか明確な知見は得られていないが、観測されるC118は図17のC120(d)からのC₂の脱離とダングリングの再結合によって図18の様な構造をとるものと考えられる。

また、図18のC118の梯子型クロスリンクの2個の炭素が脱離しダングリングが再結合することによって、図19に示すようなC116が得られる。2量体のTOF-MSに奇数個のクラスターがほとんど観測されないことや構造の安定さからすると、C₂の損失が1, 2-(C60)₂から直接起こるよりも、図17のC120(d)を経て起こると考えた方が、理にかなっているように思われる。

また、大澤らは前記文献にC120(a)から多段階のStone-Wales 転位による構造緩和を経て、D5d対称C120構造が得られることを記述している。このC120の構造はC70分子のグラファイト構造

がC120まで延びたもので、C60重合体からナノチューブが得られることを示唆する点で興味深い。しかし、プラズマ照射による重合体の形成に際しては、C60重合体のTOF-MSを見るかぎり、このような多段階の転位反応による構造緩和よりもC2の損失を伴う構造緩和の過程が優先すると考えられる。

本発明者の検討によると、既述したプラズマ重合法など、従来法では選択的に得るのが難しい前記環状付加重合体、とくに1,2-付加結合（フラーレン分子同士がそのシクロヘキサトリエニル部位に付加した）により互いに結合した重合体こそが、水素吸蔵能を発揮させるのに不可欠であり、それ自身、良好な水素吸蔵材料になり得るばかりか、それを母材としてその中に金属イオンやそのクラスター等を混在させた場合は電荷分離の効果が出、更にその表面に白金等の触媒粒子を担持させると、吸蔵能を高めることも可能である。

そして、上記吸蔵能はC60フラーレン分子の環状付加重合体に限らずC70フラーレンなど高次フラーレン分子の環状付加重合体にも発現し、またフラーレンの2量体に留まらず3量体を始め可成り重合度の大きな環状付加重合体にも共通するのである。

本発明の水素吸蔵材料はこのような吸蔵能を有する環状付加重合体を主成分とするもので、この重合体を製造するには本発明者が最近提唱したフラーレンの電解重合法が好適であり、さらには機械的震とう法又は超音波法による振動法も有効である。なお、上記に言う電解重合法とは、非水溶媒にフラーレン分子と電解促進用支持電解質とを溶解して電解液を調製し、電極に直流のポテンシャルをかけてフラーレン重合体を得る方法のことである。

本発明において、原料に用いられるフラーレン分子は、一般式C

n（但し、nは幾何学的に球状化合物を形成し得る整数である。）で表わされるもので、単体であってもフラーレン同士の混合物であってもよい。好ましいのは、C₆₀フラーレン又はC₇₀フラーレン又はこれらの混合物であるが、いずれも更に高次フラーレン（C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄・・・）が含まれていてもよい。

このようなフラーレン分子は、たとえば図1に示すような炭素電極のアーク放電によって低コストで容易に製造することが可能である。

上記装置により得られる煤は、C₆₀やC₇₀を始め種々のフラーレン分子を含有しており、適当な条件の下では約10%以上ものフラーレン分子を含むことがある。

C₆₀やC₇₀などのフラーレンは、この煤からトルエンやベンゼン、二硫化炭素などのπ電子系の溶媒を用いて抽出できる。この段階を経て得られるフラーレンは粗製フラーレンと呼ばれ、さらにそれを例えばカラムクロマトグラフィーにかけると、C₆₀及びC₇₀をそれぞれ単体として分離精製することができる。

本発明に欠かせない前記環状付加重合体は、図20に示す如く、フラーレン分子同志がそのシクロヘキサトリエニル部位に付加した1, 2-付加結合によって互いに重合した(C_n)_m〔但し、nは前述したのと同様であり、mは任意の自然数である。図20はmが2の場合を示す。〕で表わされる重合体であることが好ましい。

さらに、本発明においては、前記電解重合体に電解液中の支持電解質から供された対イオンをそのまま含有させておいてもよい。このように対イオンを含有させると、電解重合体は構造的により高い安定性を示すことがある。

この対イオンとしては、Li、Be、Na、Mg、Ca、K、Ce、Al、Mn、Fe、Co等から選ばれる金属イオン、又はそのクラスターであることが望ましい。

本発明において、電解液の調製に必要な非水溶媒は、フラーレン分子を溶解する第1溶媒と、支持電解質を溶解する第2溶媒との混合溶媒であるのが好ましい。

その場合、第1溶媒としては、 π 電子系の低極性溶媒であり、第2溶媒としては極性溶媒であるのがよい。

これらの具体例を挙げると、第1溶媒としては、二硫化炭素、トルエン、ベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどがあり、第2溶媒としてはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びジメチルアセトアミドなどがある。両溶媒ともそれぞれ単独1種を、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明における環状付加重合構造を含むフラーレン重合体は、前述した電解重合法以外にも、フラーレン分子を振動させる方法、つまり機械的震とう法や超音波照射法も有効であり、これらを実施するときは、酸化を防ぐため、不活性ガスの雰囲気で行うのがよい。

すなわち、本発明に不可欠な環状付加重合構造を持つ重合体は、フラーレン分子を振動させることによって得ることができる。この場合、フラーレン分子を触媒金属微粒子と混合して振動させることが好ましい。この触媒金属としてはLi、Na、Kなどのアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Ce、Al、Mn、Fe、Coなどが挙げられる。この振動工程は、酸素をのぞいたアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中で行うのが望ましい。振動法としては、シェイカー等のような装置を用いて機械的に震とうを行う方法や超音波照射

があげられるが、いずれもアルゴンやキセノン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。得られる重合構造は前記フラーレンの電解重合で述べたものとほぼ同じと考えられるが、電解重合では、薄膜状に形成されるのにたいして、振動法では2量体、3量体の様な比較的重合度の小さい重合体が主流となる。なお、機械的に震盪しても重合体構造を得るには、ジルコニアビーズのような震盪効果を助けるフィラーとともに震盪することが望ましい。またこのようなフィラーの混在は金属微粒子の粉碎、あるいは拡散を助ける上でも効果的である。このようにして得られる重合体もまた、電解重合体と同じく、ポリマー中に金属原子あるいはイオンが配位した構造を有すると考えられるが、例えばリチウム粉末を用いた震盪法によるポリマーは、電解重合に比べ、容易に酸化される傾向を有することから、不活性ガス中での取り扱いが望ましい。

また、本発明では前記環状付加重合構造を有する重合体を母材として、その表面に水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へと分離する触媒機能を有する金属（合金も含めた意味）触媒を担持させることが好ましい。これにより、金属触媒量が少なくても、水素の吸蔵能が促進されるからである。この金属触媒の担持の形態は、層状も採用可能であるが、通常は微粒子状が好ましい。金属触媒が微細であればあるほど、その表面における触媒反応が促進され、粗大粒子の場合に比べ金属の使用量を大幅に削減することができるからである。

前記金属触媒の微粒子はできるだけ微細なものが好ましく、具体的には平均粒径1 μm 以下、とくに100 nm以下とするのがよい。

前記金属触媒としては、白金、パラジウム、マグネシウム、チタ

ン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケルランタン合金、チタン鉄合金などが用いられる。好ましいのは、白金又はパラジウム等の単体金属の微粒子、あるいはこれらの個々の合金の微粒子で、とくに白金系合金の微粒子が好ましい。

なお、前記触媒金属又は粒子を担持させるには、スパッタ、真空蒸着、化学的手法、混合等の公知の手法を用いるとよい。

上記の説明から明らかなように、本発明の成立のきっかけはフラーレンの電解重合技術に負うところが大きいので、以下、それを更に詳しく説明する。なお、図 2 1 は電解重合装置の代表的な概略的構成を示すに過ぎず、電解重合の実施には様々のバリエーションが可能である。

図 2 1 に示す電解重合装置の電解セル 5 9 には、いずれもポテンシャルスタット 6 0 に接続された陽極 6 1 と陰極 6 2 とが配されている。また、これらの電極間の電圧値或いは電流値が一定となり得るように、同じポテンシヨスタット 6 0 に参照電極 6 3 が接続されていて、陽極 6 1 と陰極 6 2 との間に所定の電氣的ポテンシャルが印加されるようになされている。

さらに、電解セル 5 9 には、非水溶媒 6 4 中の酸素ガス等の除去のために不活性ガスを導入するガス導入管 6 5 が設けられている。そして、電解セル 5 9 の下部には、マグネチックスターラー 6 6 が設けられており、電解セル 5 9 内に配された図示しない攪拌子を動作できるように構成されている。

このような構成の電解重合装置において、原料となるフラーレン分子と、支持電解質と、第 1 溶媒及び第 2 溶媒を主成分とする非水溶媒 6 4 とを電解セル 5 9 中に仕込み、ポテンシヨスタット 6 0 を

動作させて、陽極 6 1－陰極 6 2 間に所定の電気エネルギーを作用させると、フラーレン分子の多くは電解液中で負ラジカル（アニオンラジカル）となり、その重合体は陰極 6 2 上に薄膜として、及び／又は、沈殿物として形成される。なお、沈殿物として得られた球状炭素重合体は、濾過、乾燥等の手段により容易に回収することが可能であり、回収後は、それを固めたり、樹脂に練り込んだりして、例えば薄膜として使用することができる。

陽極 6 1 及び陰極 6 2 は金属電極であることが望ましいが、他の導電性材料で形成されていてもよく、また、ガラスやシリコン等の基板上に金属等の導電性材料を蒸着したものを用いてもよい。また、参照電極 6 3 の種類は支持電解質にも依存するが、特定の金属に限定されるものではない。

また、前記支持電解質は、一般に前記非水溶媒に含有させることが望ましい。電極（主に陰極）上に形成され得る電解重合体の物性は、非水溶媒に添加する支持電解質により多少異なることがある。

例えば、支持電解質としてtert-ブチルアンモニウムパークロレート塩を選択し、この塩から供されるアンモニウム塩のような大きな正イオンが対イオン（カウンターイオン：counter ion）として電解液中に存在する場合、得られる球状炭素重合体は、この正イオンとフラーレン分子とが配位結合を形成し、錯塩の状態で電極上に薄膜又は沈殿物として生成し、力学的にもろい傾向がある。それに対して支持電解質として例えば過塩素酸リチウムを選択し、この化合物から供されるリチウムイオンが対イオンとして電解液中に存在する場合は得られる球状炭素重合体は例えば電極上に薄膜として形成され、力学的に強固かつ安定であり、鏡面を呈する。

上記の他に支持電解質として、リチウムテトラフルオロボラート (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF_6)、過塩素酸ナトリウム (NaClO_4)、 LiCF_3SO_3 、リチウムヘキサフルオロアーセナイト (LiAsF_6)、などを使用すると、球状炭素重合体は電解質溶液中で沈殿物として得られることが多い。

また、支持電解質として *tert*-ブチルアンモニウムパークロレート塩を用いると、上記過塩素酸リチウム (LiClO_4) と同様の性状を示す球状炭素重合体を得ることができる。

また、前記非水溶媒としては、フラーレン分子を溶解する第1溶媒と、支持電解質を溶解する第2溶媒との混合溶媒を使用することが望ましい。その混合割合は、容量比で第1溶媒：第2溶媒 = 1 : 10 ~ 10 : 1 が望ましい。

第1溶媒としては、既述したように二硫化炭素、トルエン、その他の π 電子系を有する極性の低い溶媒を使用することが好ましい。

また、第2溶媒としては、既述したようにアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、その他の極性が高く、誘電率の大きい溶媒を使用することが好ましい。中でもアセトニトリルが特に好ましい。

一般に、フラーレン分子は、二硫化炭素 (CS_2)、トルエン、ベンゼン、オルトジクロロベンゼン等の π 電子系を有する極性の低い溶媒にしか溶解せず、*n*-ヘキサン等の脂肪族系溶媒に対する溶解度さえ極めて低い。当然、極性溶媒には溶解せず、このことがフラーレン分子の電解重合を行う際の最大の問題点である。

なぜならば、通常、電解重合で用いられる支持電解質は、水などの極性溶媒にしか溶解しないからである。

従って、フラーレン分子の電解重合を行うには、フラーレン分子及び支持電解質の両者を溶解させるような溶媒系を選択する必要があるが、このような要求を満たす溶媒は単体では存在しない。この要求を満たすためには、フラーレン分子を溶解する溶媒と支持電解質を溶解する溶媒との混合溶媒を用いるが、単に、このような溶媒を用いただけでは、フラーレン分子及び支持電解質の両方或いは一方の溶解度が十分でないことが多い。

一般に、水を始めとする水系の溶媒は誘電率が大きく、塩である支持電解質を溶解するためには優れた溶媒であるが、水はフラーレン分子を溶解することが可能な二硫化炭素、トルエン、ベンゼン等の π 電子系を有する極性の低い溶媒とは溶解しない。

従って、第1溶媒と混合溶媒を調製する際に用いる第2溶媒としては、極性が高く、かつ誘電率の大きい有機溶媒を選ぶ必要がある。このような条件を満たす溶媒としては前述したとおりであるが、最も適切なのはアセトアニリルである。このアセトニトリルは、電解セル中で支持電解質を用いて有機ラジカルを調製する際によく用いられる溶媒である。ただし、電解重合では第2溶媒としてこのアセトニトリルに特に限定する必要はなく、前記したようにジメチルホルムアミドやその他の溶媒も用いることができる。

また、電解重合では、前記非水溶媒中に不活性ガスを導入して十分脱気することが望ましい。

たとえば、図21において、不活性ガスによる脱気は、一般にヘリウムガスのバブリングによって行われることが多いが、ヘリウムガスの代わりに、たとえば窒素やアルゴンなど他の不活性なガスを用いてもよい。なお、酸素ガス等の除去を徹底させるには、電解前

に、あらかじめ脱水剤でそれぞれの溶媒を脱水処理し、さらに真空脱気を行って、各溶媒をアンプルに保存しておき、使用する段になって、それらを真空ラインを通じて電解セル59中に導入するとよい。

このように電解液もしくは非水溶媒を脱気するのは酸素等がフラーレン重合体中に取り込まれるのを防ぎ、常磁性中心の発現を抑制し、以ってフラーレン重合体の安定性を向上させるためである。

なお、電解重合の際の電解液の温度は50℃未満とすることが望ましい。この際の温度が50℃以上になると、球状炭素重合体は沈殿物として得られる割合が多くなり、また溶媒も沸点を越えてしまうことすらある。そのため、通常の電解重合ではヒータや冷却器を適宜に設けることが望ましい。たとえば、前記マグネットスターラー66はヒーターを兼ね備えていてもよい。かかる構成であれば、球状炭素重合体を形成するための電氣的ポテンシャルを印加している間、電解液の温度を適宜コントロールすることができる。

また、電解重合は、直流電流を印加することによって行うことが望ましく、さらに、電圧一定下で行うことが望ましい。

すなわち、電解重合のための電氣的ポテンシャル（特に電圧）は、例えばポテンシオスタットを用いて印加することができるが、このポテンシャルのかけ方は、電流一定モード若しくは電圧一定モードのいずれかを選択することができる。但し、電流一定モードでポテンシャルをかけると、電極上に高抵抗の薄膜が形成されて電流値が低下する傾向があり、電圧が高くなりすぎることがある。このような状況では、フラーレン分子のポリアニオンの状態が不安定になって、一定の反応を維持するのが困難となることがある。

なお、単にポテンシャル一定の条件下で電解重合を行う場合、図 21 に示したようなポテンシヨスタット 60 の代わりに、例えば、市販の乾電池と可変抵抗とを組み合わせた簡単な DC 電源を用いることも可能である。

次に、球状炭素重合体の構造例を説明する。

なお、電解重合法により得られる球状炭素重合体は、フラーレン分子のアニオンラジカルと電氣的に中性の分子等との間の付加反応によって形成される環状付加重合体からなる球状炭素重合体であって、電極上に薄膜として、及び／又は、沈殿物として得ることができる。

前記球状炭素重合体の構造を 2 次元的に考えた場合、既述したように、部分構造として C60 の 2 量体（図 20 参照）の形成が考えられるが、さらに、C60 の 3 量体（図 13 参照）及び C60 の 4 量体（図 22 参照）の形成も可能であると考えられており、平面的に或いは立体的にこの部分構造が連なった重合体、さらにはこの重合体からなる薄膜であると考えられる。もちろん、フラーレン分子としての C120、C180、C240 等の球状炭素重合体を含む薄膜形成の可能性も考えられる。

一般に、フラーレン分子はラジカルスポンジという言葉で代表されるように、ラジカル種が存在する場合には、容易に付加反応を起こし、ラジカルアダクトを形成する。これはフラーレン分子中の炭素原子が sp^2 と sp^3 との間の中間の原子価状態にあることに起因する。すなわち、フラーレン分子同士のラジカルアダクト形成に伴う sp^3 の原子価状態の形成が容易であるからである。

また、非水溶媒に溶解したフラーレン分子が電氣的に負のアニオ

ンラジカルとなり、さらにアニオンラジカル同士、あるいはアニオンラジカルと電氣的に中性のフラーレン分子とが反応して前記電極上にフラーレン重合薄膜として形成されるためには、上述した支持電解質の選択に加えて、極めて微妙な温度、或いは電解ポテンシャルのコントロールが要求される。

すなわち、前記に特定した非水溶媒を用いれば、フラーレン分子を溶解し電荷を帯びさせるようなことは比較的容易に達成できるが、その重合が電極表面ではなく溶媒中で起きた場合には、フラーレン重合体の溶解度の低さから、この重合体は沈殿することが多い。この沈殿物が多くなると、電極表面上での薄膜の付着量が少なくなることがある。

従って、フラーレン重合体、即ち、環状付加重合体からなる球状炭素重合体を薄膜として得ようとする場合は、沈殿物が少なくなるといった条件下でその電解重合反応を行うことが望ましい。特に、反応を加速するための加熱を行わず、リチウムイオンを支持電解質の対として前記反応を行う場合に、強固で光沢のある薄膜を得ることができる。

なお、電解重合反応においては、支持電解質から供されたリチウムイオンをはじめとする対イオンが前記環状付加重合体中に取り込まれることがある。

このように、対イオンが含まれたままでいると、環状付加重合体を含む球状炭素重合体は大気中において酸化されることがあるが、目的に応じてこの対イオンをある程度除去することもできる。

その手段としてはたとえば、前記対イオンを含む環状付加重合体を水溶液などの溶液中に浸漬し、この溶液を加熱沸騰させると同時

に、前記電解重合の際に印加するポテンシャルとは逆のポテンシャルを印加することによって前記対イオンをある程度除去することができる。

上述したフラーレンの電解重合法は、もともとC60フラーレンの〔2+2〕シクロ付加結合のみからなるフラーレン重合体膜を得ることを目的に、本発明者が開発した技術であり、このような重合体はプラズマ重合法では得られないものである。

次に、C60分子をモデルとし、上述した電解重合反応が熱力学的に可能かどうか、半経験的レベルの分子軌道計算に基いて説明する。なお、ここで考える対イオンはリチウムイオンとする。

リチウム原子のパラメータが設定されているMNDO（半経験的分子軌道法）近似の計算結果によれば、C60、C60.Li、C120.Li、C120.Li₂に対して以下のような生成熱の値が予測される。計算結果は次の通りである。

C60	:	864.4181 kcal/mol
C60.Li	:	763.001 kcal/mol
C120.Li	:	1525.716 kcal/mol
C120.Li ₂	:	1479.057 kcal/mol

ここで、C120は、図10(A)に示したように環状付加したC60の2量体〔1, 2-(C60)₂〕であり、図示は省略するが、リチウムイオンはC60重合体のクロスリンク構造の2つのフラーレン分子に挟まれた構造(C120.Li又はC120.Li₂)が最も安定である。なお、前記化合物中のリチウムを含む系の計算はすべて非制限ハートリーフォック法により行った。

この計算結果から、次の(1)～(3)に示すような結果が導か

れる。

(1) C₆₀は、リチウムが配位することにより大きく安定化する。これは、C₆₀の最低空軌道が自由電子に比べて著しく低い位置に存在することによるものである。

(2) (C₆₀) + (C₆₀.Li) = (C₁₂₀.Li) + Qの反応熱Qは、
-106.3 kcal/molと予測され、発熱反応であり、得られるC₁₂₀.Liは大きく安定化する。

(3) 2 (C₆₀.Li) = (C₁₂₀.Li₂) + Qの反応熱は、-46.945 kcal/molと予測され、同じく発熱反応である。

これらの計算結果はあくまでも真空中での始状態と終状態とのエネルギー差であり、反応のポテンシャル障壁を求めるものではない。しかしながら、反応に際して立体障害等のエントロピーの寄与が少ない場合には系の自由エネルギーとの良好な関係を持つことから、上記反応は容易に起こることがこの計算結果からも支持される。

以上、C₆₀分子についてその生成熱に関するモデル計算を行ったが、次に、図23～31図を参照してC₇₀分子の場合を考える。

C₇₀分子間の重合を理解することは、C₆₀分子の場合より容易でない。ここで便宜的に用いるC₇₀分子の炭素原子のナンバリングシステムを図32に示す。

C₇₀の105本のC-C結合は、図32に示すようにC(1) - C(2)、C(2) - C(4)、C(4) - C(5)、C(5) - C(6)、C(5) - C(10)、C(9) - C(10)、C(10) - C(11)、C(11) - C(12)で代表される8種類のC-C結合に分類され、このうちC(2) - C(4)、C(5) - C(6)はC₆₀のC=C結合と同程度の二重結合性を有している。

更に、この分子のC(9)、C(10)、C(14)、C(15)を含む6員環の π 電子は非極在化し、5員環を形成するC(9)－C(10)結合が二重結合性を帯びると同時に、C(11)－C(12)結合が単結合性となる。

次に、C70の重合プロセスを、二重結合性のC(2)－C(4)、C(5)－C(6)、C(9)－C(10)、C(10)－C(11)について考える。C(11)－C(12)結合はほぼ単結合であるが、2つの6員環にわたる結合(6, 6-ring fusion)であるので、この結合の付加反応性についても吟味する。

まず、C70の〔2+2〕環状付加反応を考える。この5種類のC－C結合〔C(2)－C(4)、C(5)－C(6)、C(9)－C(10)、C(10)－C(11)及びC(11)－C(12)〕の〔2+2〕環状付加反応からは25種類のC70の2量体が得られるが、計算の便宜のために同じC－C結合間の9種の付加反応のみを考える。

下記の表1にMNDO/AM-1及びPM-3レベルの2分子のC70からC140の生成過程の反応熱($\Delta H_{f0}(r)$)を示す。表中、C140(a)(図23)とC140(b)(図24)、C140(c)(図25)とC140(d)(図26)、C140(e)(図27)とC140(f)(図28)及びC140(g)(図29)とC140(h)(図30)はそれぞれC(2)－C(4)、C(5)－C(6)、C(9)－C(10)、C(10)－C(11)結合のanti.syn異性体のペアである。C(11)－C(12)結合間の付加反応ではD_{2h}対称のC140(i)(図31)のみが得られる。なお、各図中、上図はC140分子の上面側から見たモデル図であり、下図

は側面から見たモデル図である。

クラスター (参照図)	$\Delta H_f^\circ(r)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(r)$ (kcal/mol)	クロスリンク	結合長 (Å)
	A M - 1	P M - 3		
C140(a)	-34.63	-38.01	C(2)-C(2'), C(4)-C(4')	1.544
(図 23)			C(2)-C(4), C(2')-C(4')	1.607
C140(b)	-34.33	-38.00	C(2)-C(4'), C(4)-C(2')	1.544
(図 24)			C(2)-C(4), C(2')-C(4')	1.607
C140(c)	-33.94	-38.12	C(5)-C(5'), C(6)-C(6')	1.550
(図 25)			C(5)-C(6), C(5')-C(6')	1.613
C140(d)	-33.92	-38.08	C(5)-C(6'), C(6)-C(5')	1.551
(図 26)			C(5)-C(6), C(5')-C(6')	1.624
C140(e)	-19.05	-20.28	C(9)-C(9'), C(10)-C(10')	1.553
(図 27)			C(9)-C(10), C(9')-C(10')	1.655
C140(f)	-18.54	-19.72	C(9)-C(10'), C(10)-C(9')	1.555
(図 28)			C(9)-C(10), C(9')-C(10')	1.655
C140(g)	+3.19	-3.72	C(10)-C(10'), C(11)-C(11')	1.559
(図 29)			C(10)-C(11), C(10')-C(11')	1.613
C140(h)	+3.27	-3.23	C(10)-C(11'), C(11)-C(10')	1.560
(図 30)			C(10)-C(11), C(10')-C(11')	1.613
C140(i)	+64.30	+56.38	C(11)-C(11'), C(12)-C(12')	1.560
(図 31)			C(11)-C(12), C(11')-C(12')	1.683

ここで、 $\Delta H_f^0(r)$ AM-1 及び $\Delta H_f^0(r)$ PM-3 とは、J. J. P. Stewart による半経験的分子起動法である MNDO 法のパラメタリゼーションを用いる場合の反応熱の計算値である。

また、クロスリンクのナンバリングシステムは図 3 2 に示し、これは C70 のナンバリングに準ずるものである。なお、「'」印は同じナンバリングを有する隣の C70 のものである。更に、結合長とは、前述の MNDO/AM-1 法に基づく反応熱の計算値から予測された前記クロスリンクを構成するシクロブタン環の C-C 原子間の結合距離である。

表 1 から、anti.syn 異性体間のエネルギー差は認められない。また、C(2)-C(4) 及び C(5)-C(6) 結合間の付加反応は、C60 の付加反応と同程度に発熱的であり、逆に C(11)-C(12) 結合間の付加反応は大きく吸熱的である。

ところで、C(1)-C(2) 結合は明らかに単結合であるが、この結合間の環状付加反応の反応熱は AM-1 及び PM-3 レベルでそれぞれ +0.19 及び -1.88 kcal/mol となり、表 1 の C140(g) と C140(h) の反応熱とほぼ等しい。このことは、C(10)-C(11) 結合間の付加反応も熱力学的に起き得ないことを示唆している。従って、C70 分子間の付加重合反応は C(2)-C(4) 及び C(5)-C(6) 結合で優先的に起き、C(9)-C(10) 結合間の重合は起きたとしてもその確率は低いものと考えられる。

なお、単結合性である C(11)-C(12) 結合間の反応熱が C(1)-C(2) 結合間の反応熱より大きく吸熱的になるのは、C140(i) のシクロブタン構造、とりわけ C(11)-C(1

2) 結合の歪みが極めて大きいことによると考えられる。

また、このような〔2+2〕環状付加体に際してのクロスリンク結合に隣接する sp^2 炭素の2P_zローブ（電子雲）の重なるの効果を評価するために、C70の2量体、C70-C60重合体及びC70H₂の生成熱の比較を行った。詳細な数値データは割愛するが、この重なりによる効果はC140（a）～（h）にわたってほぼ無視できると思われる。

上述した計算結果は、あくまでもMNDO近似レベルでの計算結果であるが、この結果からも、電解重合法により、C70分子の環状付加重合体（図23～図31）からなる球状炭素重合体が容易に生成されることが伺える。

本発明の水素吸蔵用材料としては、次に、プロトン（H⁺）と水素結合し得る基を導入してなる炭素質材料を挙げることができる。

そこで、このプロトン（H⁺）と水素結合し得る基を導入してなる炭素質材料について説明する。

かかる水素吸蔵炭素質材料は、基本的には、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトンと水素結合し得る基が導入されてなるものである。

母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば任意の材料を使用することができる。

ここで、母体となる炭素質材料としては、具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスターや、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）を含む炭素質材料等を挙げることができる。

炭素クラスターには、種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、ダイヤモンド構造

を持つもの等が好適である。

本例の水素吸蔵炭素質材料は、炭素クラスターを母体とする炭素クラスター誘導体（炭素クラスターを構成する炭素原子にプロトンと水素結合し得る基を導入したもの）を主成分として含有している。

本発明の上記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、また、「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素－炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。但し、必ずしも100%炭素のみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。この集合体を図面で説明すると（但し、プロトンと水素結合し得る基は図示省略）、図33～図36に示すとおりであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

まず、図33に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図34に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子が sp^3 結合していると、図35に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

図36は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

本発明においては、前記炭素クラスターを構成する炭素原子に、上述したプロトンと水素結合し得る基を導入することが必要である。

上記水素吸蔵用炭素質材料を製造するには、母体となる炭素質材料を炭素原料とし、この炭素原料を、プロトンと水素結合し得る基を含むガス雰囲気中で焼成するか、或いは前記基を含む液体中に投入して処理することにより、前記炭素原料を構成する炭素原子に前記基を導入すればよい。

原料となる炭素原料は、前述したように炭素系電極を用いるアーーク放電法等により製造することができる。

前記フラーレン分子C₆₀、C₇₀等々、カーボンナノチューブ及びフラーレン煤等、母体となる炭素質材料を構成する炭素原子に水素結合し得る置換基、たとえば酸素原子、フッ素原子、窒素原子、硫黄原子又は塩素原子などの原子を含む置換基を導入すると、得られた誘導体は常温近傍において水素の良好な吸蔵放出が可能である。

その理由は完全に解明されたわけではないが、おおよそ次のメカニズムによると考えられる。即ち、水素ガスを小体積中に吸蔵するためには、水素分子を水素原子に、さらにはプロトンと電子にまで分解することが有効であると考えられる。しかし、それらの結合エネルギーは、通常、室温下で解離させるには大きすぎる。

ところが、前記誘導体の多くはその母体の炭素骨格が高い電子親和性を有するため、電子を引きつけ易く、しかもその引き付けた電子を安定化することができる。因に、いくつかの原子の電気陰性度（電子受容性）を挙げると、フッ素は4、酸素は3.5、硫黄は2.5、窒素は3である。

更に一方では、前記置換基中に存在する酸素原子やフッ素原子を

始めとする原子によって水素はプロトン化して水素結合を起こし、エネルギー的に安定した状態で存在することができる。言い換えれば、電子及びプロトン状態での安定化エネルギーが大きいので、室温近傍の温度でも水素を比較的容易に電離・分解することができ、炭素質材料中へ大量の水素を吸蔵することが可能となる。

本発明において、前記置換基の導入対象となるべき炭素原料の1つであるフラーレン分子としては、 C_m (m は36以上の偶数、好ましくは、36、60、70、78、82、84である。)で表わされる炭素クラスター分子であり、これらは2種以上を混合して用いることもできる。

母体となる炭素質材料の炭素原子に前記置換基を導入するときは、前者の炭素原子数の、後者の置換基の数に対する比を(10:1)～(1:1)にすることが好ましい。

このように炭素原料(即ち、フラーレン分子、カーボンナノチューブ、フラーレン煤等)の炭素原子に前記置換基を導入して得られる各誘導体は、それぞれ単独はもちろんのこと、それらを2種以上混合しても、本発明に言う水素吸蔵用炭素質材料として有効である。

前記炭素原料の炭素原子に前記置換基を導入する手法としては、この炭素原料を、プロトンと水素結合し得る基を含むガス雰囲気中で焼成する方法と、前記置換基を含む液体中に投入して処理する方法が有効である。具体的には前者の方法としては、後述するような公知の焼成装置を用いればよいし、後者の方法としては、たとえば置換基が硫黄原子を含む場合であれば、液体として発煙硫酸やベンゼン(窒素酸化物ガスのバブリング下)を用いて処理するとよい。

このようにして得られた炭素質材料は水素吸蔵能を有するが、触

媒能を有する金属の微粒子を、上記炭素質材料の少なくとも表面に接触させてそこに担持させれば、一層の水素吸蔵能が期待できる。

次に、本発明において水素吸蔵用炭素質材料として用いられる、構造中に屈曲部を有する炭素質材料について説明する。

かかる水素吸蔵用炭素質材料は、基本的に屈曲部を構造中に有する炭素質材料であり、この炭素質材料としては、遷移金属、その酸化物及びその炭化物から選ばれた1種以上の触媒の表面に、炭素含有化合物の熱分解により生成されたものが好ましく、この炭素質材料単独でも、またそれに前記触媒が被着した複合体でも、同じような水素吸蔵能を発揮できる。そして、最も好ましい炭素質材料の構造体は、部分的に屈曲部を構造中に有するグラファイトである。

なお、前記触媒としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、クロム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、銀、金、白金、イリジウム、タングステン及びこれらの酸化物や炭化物があるが、中でも鉄、ニッケル、コバルト、及びこれらの酸化物及び炭化物が好ましい。

本発明の水素吸蔵用炭素質材料は、前記触媒上で炭素含有化合物を熱分解することにより、前記触媒の表面に生成することができる。

前記炭素含有化合物としては炭素原子を含む化合物であれば特に種類を問わないが、実用的にはトルエン、エチレン、アセトン、メタノール、エタノール等から選ばれる1種以上であり、好ましくはトルエン及びアセトンである。

通常、前記熱分解は前記炭素含有化合物を気体状態のままキャリアガス（ヘリウム・アルゴン等の不活性ガス、窒素ガス）に随伴させたまま、前記触媒上で行なわれる。

上記熱分解温度は通常、900～1300℃とするのが好ましい。

更にこの熱分解の工程を説明すると、後述の熱分解装置（詳細は後述する。）により、まず、炭素含有化合物の液体中でポンベから送られてくる不活性ガス等のキャリアガスをたとえばバブリングさせ、炭素含有化合物を気化させて、キャリアガスとともに反応管に送る。これ以外にも、炭素含有化合物が常温常圧下で気体であるならば、これをそのまま、あるいはキャリアガスに随伴させて反応管に送ってもよい。

反応管内には予め触媒がセットしており、加熱装置によって、反応管を所望の温度に加熱できるようになっている。

加熱すると、炭素含有化合物は触媒上で分解し、その表面に炭素材料が生成される。反応終了後は触媒とともに炭素質材料を外部に取り出す。この炭素質材料は触媒を含んだ状態で用いてもよいし、また酸処理等により触媒を取り除いても構わない。

前記キャリアガスには水素などの還元性ガスを添加、混合することが望ましい。前記炭素質材料の水素吸蔵能を向上させる効果があるからである。還元性ガスと、反応副生成物であるアモルファスカーボン等が部分的に反応し、水素吸蔵能の高い炭素質材料の生成比率が高くなるためと考えられる。

キャリアガス中に添加混合する還元性ガスの比率は0～100%でよい。

熱分解温度については、基本的に炭素質材料が触媒上に生成できる温度でよいが、900～1300℃の範囲が好ましい。900℃未満であると、炭素の層状構造が形成されず、アモルファス状になってしまい、また1300℃より高い温度であると、高温で安定な

欠陥や屈曲部のないグラファイト構造が成長し、本発明の目的に好都合な構造が得られないからである。

こうして得られた炭素質材料が優れた水素吸蔵能を示す理由は現時点で完全に解明されたわけではない。しかし、おおよそ以下のような理由が考えられる。炭素含有化合物のガスの分解によって生成する炭素質材料は、おおよそ触媒粒子の屈曲した表面に沿って成長するため、グラファイトのような層状構造も一部屈曲したものとなる。この屈曲部においては、電子のエネルギー準位の縮合がとけ、半導体的になるとともに、より深く安定したエネルギー準位へと低下する。この深いエネルギー準位に水素分子中の電子が影響をうけ、分子結合が解離されやすくなるのではないかと考えられる。水素分子を水素原子へ分解することは、大量の水素吸蔵を行なう上で、必須と考えられるため、このような屈曲した構造をもつことが水素吸蔵を実現するための重要な条件となる。あるいは、この深いエネルギー準位へ電子が移動して、水素は一部プロトン化した状態を維持している。いずれにしても、このような屈曲した構造を確実に製造することが非常に重要な技術であり、それを効率的に実現した点に本発明の独創性と特長がある。

最後に、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を炭素質材料に担持させた水素吸蔵用材料について説明する。

上記において、母材の前記炭素質材料に担持させる触媒機能性の金属微粒子としては、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、特に $100\ \text{nm}$ 以下が好ましい。

この含有量は後述する理由から前記炭素質材料に対し、 10 重量

%以下と少量でよい。

前記金属としては、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金などがあるが、好ましいのは白金及びその合金である。

これらの金属は水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有しており、これらを上述したように微粒子の形で前記炭素質材料に担持させると、触媒反応を顕著にして促進させることができるだけでなく、高価な白金等の金属の使用量を大幅に節減することが可能である。

その担持手段としては、白金錯体を含む溶液を用いる化学的担持法か、又は白金を含む電極を用いるアーク放電法の手法を適用するとよい。前者の化学的担持法では、たとえば塩化白金酸水溶液を亜硫酸水素ナトリウムや過酸化水素で処理し、次にこの溶液に前記炭素質材料を攪拌する。この方法は燃料電池の触媒電極作製時に用いられるもので、液相化学担持方法とも呼ばれる。

後者のアーク放電法では、アーク放電の電極部に白金や白金合金を部分的に組み込んでおき、それをアーク放電させることによって蒸発させ、チャンバー内に収納してある前記炭素質材料上に付着させる。

本発明に用いる炭素質材料としては、フラーレン分子、その重合体、カーボンナノチューブ、部分的なフラーレン構造を有するもの、若しくは炭素質材料にプロトンと水素結合し得る基を導入してなる炭素質材料誘導体等、およびそれらの混合物が好ましい。

フラーレン分子は一般式 C_n (但し、 n は幾何学的に球状化合物

を形成し得る20以上の偶数である。)で表される炭素原子のみからなる物質で、単体であっても混合物であってもよい。好ましいのはC60フラーレン(図8参照)又はC70フラーレン(図9参照)又はこれらの混合物であるが、いずれも更に高次フラーレン(C78、C80、C82、C84・・・)が含まれていてもよい。これらのフラーレン分子は、たとえば炭素電極のアーク放電法によって容易にかつ低コストで製造することができる。

本発明に用いるフラーレンの重合体としては、とくに重合度に限定する必要はないが、製造工程に由来して一般に重合度の比較的小さなものが多い。その構造はたとえばC60フラーレンの重合度2のプラズマ重合体の場合、図10(A)、(B)に示されるような構造を有し、重合度3のものは図13に示されるような構造を有する。また、C70フラーレンの重合体も、重合度の比較的小さいものが一般的である。

フラーレンのプラズマ重合法としては、高周波プラズマ法、直流プラズマ法、ECRプラズマ法、マイクロ波プラズマ重合法などがある。これらのうち、普及度の高い高周波プラズマ法の概略について説明すると、排気した真空反応器内にアルゴン等の不活性ガスを供給し、器内を同ガスで満たしてから、フラーレン分子を収納した容器に通電し、これを加熱する。これによりフラーレン分子は気化する。そして高周波電源から高周波電圧を印加して、対向配置された電極間に高周波プラズマを発生させると共に、気化したフラーレンに照射すると、フラーレン分子は励起されて、真空反応器内にセットされていた基板等の上に膜状のプラズマ重合体を生成することができる。

なお、本発明においては、前記フラーレン分子、及び／又はその重合体中にカーボンナノチューブが含有されている方が好ましく、このカーボンナノチューブは、炭素電極のアーク放電時にフラーレン分子と共に生成されるススの中に含まれていることが多い。

本発明において、フラーレン分子又はその重合体が好ましく用いられるのは、これらを母材とすると、かなり多量の水素を吸蔵できるからである。このような効果が出るのは、それらを構成する炭素原子が比較的低いLUMO（最低非占有分子構造）レベルを有するため、前記触媒能をもつ金属微粒子の作用で生じた水素原子又はプロトンが炭素質材料内で安定化し易く、その結果、多量の水素が安定的に吸蔵されるからだと考えられる。

このような効果は、前述したフラーレン分子又はその重合体に限らず、これらと同様なメカニズムを有する他の炭素質材料にも、共通する現象と考えられる。

上記各水素吸蔵用炭素質材料は、その応用面は多岐にわたっており、たとえば自動車、船舶、一般家庭用電源各種小型電気機器など、水素の供給を必要とするシステムに広く適用できる。

例えば、上述した水素吸蔵用炭素質材料は、その特長を生かして特定の電池の構成に適用することができるが、そうした電池のうち、アルカリ蓄電池及び空気電池の構成の説明については、後述の実施例に譲るとして、ここでは図37を参照して燃料電池の概略的構成について説明する。

この燃料電池は、触媒77a及び77bをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子78a及び79a付きの負極（燃料極又は水素極）78及び正極（酸素極）79を有し、これらの両極間

にプロトン伝導部 80 が挟着されている。使用時には、負極 78 側では導入口 81 から水素が供給され、排出口 82（これは設けなくてもよい。）から排出される。燃料（ H_2 ）83 が流路 84 を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部 80 で発生したプロトンと共に正極 79 側へ移動し、そこで導入口 85 から流路 86 に供給されて排気口 87 へ向かう酸素（空気）88 と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

以上の構成において、水素供給源 89 に、ここで水素を吸蔵した本発明の水素吸蔵用炭素質材料が収納されている。なお、予めこの材料に水素を吸蔵させておき、このものを水素供給源 89 に収納してもよい。

なお、かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部 80 でプロトンが解離しつつ負極 78 側から供給されるプロトンが正極 79 側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特長がある。ここでプロトン伝導部 80 は、PCT/JP00/04864 において開示したプロトン伝導体を用いれば、これまでプロトンの伝導に必要とされた加湿装置等は不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

図 1 に示すようなアーク放電装置の反応室内をヘリウムガスの雰囲気中に保ち、圧力を 100 Torr (1.33×10^4 Pa) に維持した。陽極炭素棒としては、鉄とニッケルをいずれも 4%（重量%以下、同じ）添加したものと、白金を 2% 添加したものをそれぞれ用意するとともに、陰極 2 には炭素（グラファイト）棒を用いた。

これらの陽極炭素棒を順次用いてそれぞれ約30分間、直流電源でアーク放電を行ない、放電終了後、反応室内よりスス状の水素吸蔵用炭素質材料を収集するとともに、陰極2上に堆積したスス状の水素吸蔵用炭素質材料も収集した。

次に、これらのスス状の水素吸蔵用炭素質材料を乳鉢ですりつぶし、それに触媒として白金を担持させ、試料（水素吸蔵用炭素質材料）を得た。

次に、この試料を充分乾燥し、フリットメッシュ栓の付いたアンプルに封入し、水素吸蔵能の評価を行った。まず、測定容器に上記アンプルを封入したのち、150℃まで昇温させつつ真空引きを30分間行い、再び冷却してから、100気圧の水素圧に保持し、この状態でさらに24時間放置した。このように保存された試料の水素吸蔵量を、積算流量計を用いて評価したところ、100ml/gの水素吸蔵能を確認することができた。

なお、前記触媒として鉄、ニッケル又は白金を担持させない試料について同様の水素吸蔵量の測定を行なったところ、約5mlの水素を吸蔵したことが明らかとなった。

実施例2

この実施例2では次のようにしてアルカリ蓄電池を作製した。

<正極の作製>

平均粒径30 μ mの球状水酸化ニッケル10g、水酸化コバルト1gに対して、カルボキシメチルセルロース3%を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率95%の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径20mm、厚さ0.7mmの正極を作製した。

<負極の作製>

前記実施例 1 において製造した水素吸蔵用炭素質材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の負極を作製した。

<アルカリ蓄電池>

次に、前記工程で作製した正極及び負極を用いると共に、7 N の水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 38 に概略的に示すようなアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

なお、このアルカリ電池は、電池容器 97 に正極 98 と負極 99 とが電解液 100 を挟んで内蔵され、それぞれの極から、正極リード 98a と負極リード 99a とが電池容器 97 の外部へ取り出されている。

<充放電性能>

前記アルカリ蓄電池につき、0.1 C、上限 1.4 V、下限 0.8 V で充放電試験を行った。そのサイクル特性を図 39 に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 3

この実施例 3 では、次のようにして空気電池を作製した。

<空気極の作製>

前記実施例 1 と同様にして白金を担持した水素吸蔵用炭素質材料を調製した。この水素吸蔵用炭素質材料と、パーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中

に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み $250\mu\text{m}$ のカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち 400°C に加熱することにより、カーボン不織布に撥水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断し、その一方の面に前記触媒層スラリーを塗布した。

<空気極と高分子電解質膜との接合>

触媒層に塗布した上記カーボン不織布の塗布面に、厚み $50\mu\text{m}$ のパーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのち乾燥した。

<水素極の作製>

前記空気極の作製に用いたのと同じ水素吸蔵用炭素質材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5% と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率 95% の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち加圧し、 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断して、厚み 0.5mm の水素極を作製した。

<空気電池の作製>

前記各工程で得た空気極とパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜との接合体に、この高分子電解質膜を中にして前記水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

こうして組み立てられた空気電池の概略的構造を図40に示す。

ここに例示された空気電池は、高分子電解質膜110aを中にし

て水素極 1 1 1 と空気極 1 1 4 とが対向配置され、これらの外側を、テフロン板 1 1 3 a と、多数の空気孔 1 1 4 を設けたテフロン板 1 1 3 b とで挟み込み、全体をボルト 1 1 5 a、1 1 5 b により固定したもので、各極から外部に水素極リード 1 1 1 a、空気極リード 1 1 2 a がそれぞれ取り出されている。

<空気電池の放電特性>

次に、この空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電させた。その結果、図 4 1 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせて空気電池を組み立て、この電池について電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電特性を測定したところ、図 4 2 に示すような放電特性が得られ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

実施例 4

以下に複素インピーダンス測定に関して説明する。図 4 3 に示すように、試料は 1 g あたり約 110 ml の水素吸蔵能を有する白金担持した C60 試料 1 3 2 を用いた。この試料 1 3 2 をペレット状に成形し、アルミニウム電極 1 3 0 で挟んだものを耐圧チャンバー 1 2 2 内に封入した。そして、水素を導入し、その後、バルブ 1 3 1 を通して排気する。なお、複素インピーダンスは印加周波数 0.1 Hz から 10 MHz の領域において電源 1 3 3 より振幅電圧 0.1 V の条件下で測定した。以下すべての測定を同様の周波数領域で行った。

インピーダンス測定に関し、本実施例のペレットからなる炭素質材料は、電気的には図44(A)に示すような等価回路を構成しており、抵抗204と容量205の並列回路で表される炭素質材料201も含めて、第1極202と第2極203との間にそれぞれ容量206を形成している。なお、容量205は、荷電粒子が移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗204は荷電粒子の動き難さのパラメータを表す。

ここで、測定インピーダンス Z は、 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ で表され、上記等価回路で示される炭素質材料の周波数依存性を調べた。

まず耐圧チャンバー122に水素を導入後、(a) 80気圧下で2時間保った状態、(b) その後、大気圧下に水素を開放した直後の状態、(c) 大気圧へ水素を開放後、10分経過した状態の3例について、それぞれ複素インピーダンス測定を行った結果を図45に示す。それで、水素吸蔵能を有する炭素質材料である白金を担持したフラーレンC60の複素インピーダンス測定の結果をみると、まず水素を80気圧下で2時間保った状態の測定(a)では、荷電粒子の移動に伴う信号が明瞭に観測された。それは図45によると、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧(d)を見ることができる。これは、ペレット121の内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。

ここで、水素を大気圧下に開放すると、その直後には(b)に示すように半円弧が(e)のように大きくなり、さらに開放して10分後(c)では、円弧が非常に大きくなること(f)が見て取れた。複素インピーダンスでは、実軸における円弧の径は、図44(A)

の等価回路の抵抗 204 の大きさに相当し、被測定体の直流抵抗成分とみることができる。したがって上記の結果は、炭素質材料からの水素ガスの放出とともに測定系のインピーダンスが大きくなっていることを意味している。

これは、開放されたことに伴い、水素に由来する荷電粒子が時間と共に減少したためと考察される。

このうち、電子は、その質量が非常に小さく、測定した周波数領域では観測できない（電子を観測するには、数百 MHz 以上の周波数の交流電圧を印加する必要がある。）。それ以外の荷電粒子としては、測定系の構成から、プロトン（ H^+ ）以外には考えられない。

比較として、上記と同じサンプルを窒素雰囲気置き、同様に複素インピーダンスの周波数特性を測定したところ、上記のような半円弧は見られず、図 44（B）に等価回路を示すような概ねキャパシタ単独と同様の挙動が観測された。

このことは、本発明に基づく材料が、水素に由来するプロトンを荷電粒子として有していることを示唆している。

したがって、これらの実験結果は、上記の材料が、水素をプロトンの形態で内部に貯蔵している事実を支持するものである。

実施例 5

水素吸蔵用炭素質材料の製造方法としてアーク放電法を用いた。まず図 1 に示すように反応室 1 をヘリウム雰囲気とし、圧力を 10 Torr (1.33×10^4 Pa) にして、約 30 分間直流電源でアーク放電を行い、放電終了後に反応室 1 内の炭素質スス材料や陰極 3 に堆積し成長した水素吸蔵用炭素質材料を収集した。そして乳鉢等でこれをすりつぶした後、硫酸中で超音波分散を行った。こ

れに過マンガン酸カリウムを加えた後、加熱処理を行ってアモルファスカーボンに酸化除去した。この試料（カーボンナノチューブ）についてP E E（Photo Electron Emission）法で仕事関数を測ったところ、図4に示すように5.15 eVを示した。これを水素100気圧下で常温時に約1日放置したのちに水素吸蔵能を調べたところ、試料1gあたり約5mlの水素を吸蔵することが明らかとなった。

実施例6

実施例5で得られた炭素質材料に触媒として白金を混合し、同様に水素吸蔵能を調べた。

即ち、試料を100気圧下で常温下の水素ガス雰囲気中に約1日放置し、しかるのち水素の吸蔵量を測定したところ、試料1gにつき約150mlの水素を吸蔵したことが明らかとなった。

実施例7

試料として、半導体性材料である白金担持C₆₀フラーレン（実施例4と同じ）を選び、この試料の複素インピーダンスを実施例4に示す手法に従って測定した。この複素インピーダンスを水素吸蔵（水素の吸蔵は80気圧下にて行なった）の前後で比較した結果は図3に示す通りである。この材料は吸蔵能が2重量%であり、その複素抵抗は図示の如くになり、直流抵抗成分の差は約1桁である。

次に、導電性材料としてMWCNT（マルチウォールカーボンナノチューブ）を選んで、同様に80気圧の水素ガスの下で抵抗成分の減少を調べた。その結果を図46に示す。この材料の吸蔵能は4重量%であり、抵抗成分の減少は約2桁であって、前記の結果と矛盾しない。なお、水素吸蔵能がない場合には、抵抗成分の変化が殆

どないことが、実験的に確認されている。

実施例 8

次に、水素吸蔵用炭素質材料としてフッ化フラーレンを作成した。アンプル中にフッ素ガスと炭素質材料を封入し、300℃で3時間加熱を行うことで作成した。この試料について水素吸蔵能を測ったところ、1gあたり約110mlの水素吸蔵能を有することがわかり、この試料に関して複素インピーダンス測定を行ったところ、図45と同様に明瞭なプロトン（陽子）による信号が観測された。

このように、水素吸蔵用炭素質材料に電子供与体としてのフッ素を付加した場合も、他の実施例と同様の吸蔵能を示すことが判明した。

また、遷移金属元素（例えば白金）と水素吸蔵用炭素質材料と混合させて用いることで、その金属元素が触媒として機能し、更に能率的な水素吸蔵が可能であることも判明した。同時に電子供与体であるフッ素やアンモニア等のアミン系分子と水素吸蔵用炭素質材料とを混合することで、電荷分離をより能率的に生じさせることも明らかになった。

実施例 9

以下に、CVD法による水素吸蔵用炭素質材料の作製について説明する。

図47に示すように、耐圧チャンバー142内を 10^{-3} Torr (0.133Pa)に保った状態で、N₂ガスを120ml/min、そしてC₂H₂ガスを15ml/minの割合でフローさせた。次に、マスフローコントローラー140によって混合されたガスをヒーター146内で700℃に加熱し、炭素分子を加熱分解させな

がら、耐圧チャンバー142内に設置した水冷式銅製ニードル144に接触させて炭素分子をトラップさせて、炭素質材料を作製した。反応時間は約1時間とした。反応後、炭素質材料等を集め、10重量%の白金黒を混合して乳鉢でするつぶした後、前記した方法で水素吸蔵能を測定したところ、1g当たり約100mlの水素吸蔵能を有することが明らかとなった。

実施例10

以下に、レーザーアブレーション法による水素吸蔵用炭素質材料の作製について説明する。

図48に示すように、ヒータ147により1200℃に保ったファーンズ149内にグラファイトターゲット150を設置した。励起光源はNd:YAGレーザー148(波長532nm、300mJ/pulse)を用いた。ファーンズ149内はアルゴンをフローさせながら500Torr(6.65×10^4 Pa)に保った。そして前記YAGレーザー148でグラファイトターゲット150を叩き、下流側にセットした水で冷やされた水冷式銅製ニードル151に炭素を集めることで炭素質材料を作製した。これを10重量%の白金黒と混合して乳鉢でするつぶした後、この炭素質材料について前記した方法で水素吸蔵能を測ったところ、1g当たり約95mlの水素吸蔵能を有した。

実施例11

この実施例11では次のようにしてアルカリ蓄電池を作製した。

<正極の作製>

平均粒径30μmの球状水酸化ニッケル10g、水酸化コバルト1gに対して、カルボキシメチルセルロース3%を加え、水で混練

することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率 95 %の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.7 mmの正極を作製した。

<負極の作製>

前記実施例 7 において製造した水素吸蔵用炭素質材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5 %と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 %の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.5 mmの負極を作製した。

<アルカリ蓄電池>

次に、前記工程で作製した正極及び負極を用いると共に、7 Nの水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 38 に概略的に示すようなアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

<充放電性能>

前記アルカリ蓄電池につき、0.1 C、上限 1.4 V、下限 0.8 Vで充放電試験を行った。そのサイクル特性を図 49 に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 12

この実施例 12 では、次のようにして空気電池を作製した。

<空気極の作製>

前記実施例 7 と同様にして白金を担持した水素吸蔵用炭素質材料を調製した。この炭素質材料と、パーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み $250\mu\text{m}$ のカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち 400°C に加熱することにより、カーボン不織布に撥水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断し、その一方の面に前記触媒層スラリーを塗布した。

<空気極と高分子電解質膜との接合>

触媒層に塗布した上記カーボン不織布の塗布面に、厚み $50\mu\text{m}$ のパーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのち乾燥した。

<水素極の作製>

前記空気極の作製に用いたのと同じ炭素質材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5% と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率 95% の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち加圧し、 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断して、厚み 0.5mm の水素極を作製した。

<空気電池の作製>

前記各工程で得た空気極とパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜との接合体に、この高分子電解質膜を中にして前記水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

組み立てられた空気電池は、図40に示す通りである。

<空気電池の放電特性>

次に、この空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流

密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電させた。その結果、図 50 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせて空気電池を組み立て、この電池について電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電特性を測定したところ、図 51 に示すような放電特性が得られ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

上記の実施例の結果より、プロトン（陽子）と電子とからなる水素は、強い電子受容体である水素吸蔵用炭素質材料に電子を供与することで、プロトンの形態を取る。そのため占有体積が大幅に小さくなり、従来の水素原子の化学吸着による貯蔵に比して多量の水素を水素吸蔵用炭素質材料中に貯蔵することが可能となる。すなわち、水素吸蔵用炭素質材料は、水素原子から電荷分離したプロトンをその状態に維持し、水素吸蔵用炭素質材料中に効率的にプロトンを貯蔵することにより、水素を最終的にはプロトンの状態で高密度かつ多量に貯蔵できる。それで次世代のクリーンエネルギー源である水素を貯蔵するための軽量、安価で安全、そして水素を有効に貯蔵、発生させ、容易に運搬できかつ輸送性に優れた水素吸蔵用炭素質材料を提供できる。

実施例 13

図 1 に示す合成容器内を、ヘリウム雰囲気とし、圧力を 100 Torr ($1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$) に保持し、直流電源を用いて、30 分間にわたって、一対の炭素電極間に、アーク放電を発生させ、放電終了後、合成容器内の炭素ススおよび陰極に堆積成長した炭素

質材料を回収した。

回収した炭素ススおよび炭素質材料を乳鉢ですりつぶした後、硫酸中で、超音波拡散させた。

さらに、過マンガン酸カリウムを加えた後、加熱処理をし、アモルファスカーボンを酸化させて、除去した。

こうして得られた試料を、試料室に入れて、100気圧の水素を導入し、1日間、放置した後、水素ガス圧力の変化に基づき、水素吸蔵量を算出したところ、試料1gあたり、1200mlの水素が吸蔵されていることが判明した。

試料を水素ガス雰囲気下に保持したまま、接地した耐圧容器（試料室）を基準として、+1.5Vの電圧を試料に印加したところ、水素ガス圧力が低下し、水素吸蔵量が増大したことが確認された。

6時間にわたって、試料に1.5Vの電圧を印加した後、電圧の印加を停止したところ、再び、水素ガス圧力は上昇を開始し、約3時間を経過したときに、もとの値に戻った。

次いで、接地した耐圧容器（試料室）を基準として、+3.0Vの電圧を試料に印加したところ、再び、水素ガス圧力が低下し、低下量は、1.5Vの電圧を印加したときよりも大きく、水素吸蔵量がより増大したことが確認された。

6時間にわたって、試料に3.0Vの電圧を印加した後、電圧の印加を停止したところ、再び、水素ガス圧力は上昇を開始し、約6時間を経過したときに、もとの値に戻った。

図52は、試料に電圧を印加した際における水素ガス圧力に変化を示すグラフである。

実施例13によれば、接地した耐圧容器を基準として、試料にブ

ラスの電圧を印加することによって、試料の水素吸蔵能力が向上し、その程度は、印加する電圧が高いほど、顕著であることが判明した。

実施例 1 4

次のようにして、アルカリ蓄電池を作製した。

<正極の作製>

平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ の球状水酸化ニッケル $10\ \text{g}$ 、水酸化コバルト $1\ \text{g}$ に対して、カルボキシメチルセルロース 3 重量%を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率 95% の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ $0.7\ \text{mm}$ の正極を作製した。

<負極の作製>

実施例 1 3 にしたがって、水素吸蔵用炭素質試料を調製し、実施例 1 3 で行ったように $3.0\ \text{V}$ の電圧を印加して、水素を吸蔵させ、水素吸蔵炭素質材料を得た。

こうして得られた水素吸蔵炭素質材料にカルボキシメチルセルロース 5% と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95% の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち、打ち抜いて、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ $0.5\ \text{mm}$ の負極を作製した。

<アルカリ蓄電池>

次に、上述のように作製した正極および負極を用い、 $7\ \text{N}$ の水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 3 8 に概略的に示されるアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

<充放電性能>

このようにして作製したアルカリ蓄電池につき、 $0.1\ \text{C}$ 、上限

1. 4 V、下限 0.8 V で、充放電試験を行った。そのサイクル特性を図 5 3 に示す。

図 5 3 から明らかなように、電池構造的な理由から、サイクル寿命は十分とはいえないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 1 5

次のようにして、空気電池を作製した。

< 空気極の作製 >

実施例 1 にしたがって、アーク放電法により、水素吸蔵炭素質材料を得た。

こうして得られた水素吸蔵炭素質材料と、パーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み 250 μm のカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち、400℃に加熱することにより、カーボン不織布に撥水处理を施した。続いて、このカーボン不織布を 4 cm \times 4 cm に切断し、その一方の面に上述のようにして調製した触媒層スラリーを塗布した。

< 空気極と高分子電解質膜との接合 >

触媒層を塗布したカーボン不織布の塗布面に、厚み 50 μm のパーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのちに、乾燥した。

< 水素極の作製 >

空気極の作製に用いたのと同じ水素吸蔵炭素質材料に、実施例 1 3 にしたがって基準電位に対して +3.0 V の電圧を印加して水素吸

蔵させた。こうして得られた炭素質材料に、カルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち、加圧し、 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ に切断して、厚み 0.5 mm の水素極を作製した。

< 空気電池の作製 >

上述のようにして得た空気極とパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜との接合体に、高分子電解質膜を中にして、水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3 mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5 mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

空気電池の概略的構造は図 40 に示す通りである。

< 空気電池の放電特性 >

次に、この空気電池の放電特性を調べた。

放電は、電流密度 1 mA/cm^2 で行った。その結果、図 54 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

さらに、放電試験を行う前に、あらかじめ、水素極に、充電方向に電流密度 1 mA/cm^2 で通電して水素を吸蔵させておき、これを、上述のように、電流密度 1 mA/cm^2 で、放電特性を測定したところ、図 55 に示すような放電特性が得られた。図 55 では横軸は負極利用率で示したため、放電特性は図 54 と殆ど変わらないが、利用できる時間は、あらかじめ充電した分だけ長くなった。いずれにせよ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

実施例 16

次にフラーレン焼成装置の一例について、図 5 6 を参照しながら説明する。

この焼成装置は、簡易型の有機溶剤ガスバブラー 1 5 2 と、これに非酸化性のキャリアガスを供給するガスポンペ 1 5 3 と、オーダリング用の有機溶剤ガスを熱分解し、且つ焼成温度を維持する簡易型の電気炉 1 5 4 とから構成され、ガスポンペ 1 5 3 と電気炉 1 5 4 との間の流路、及びガスポンペ 1 5 3 と有機溶剤ガスバブラー 1 5 2 との間の流路には、それぞれ流量調節用のニードルバルブ 1 5 8 a、1 5 8 b が取付けられてある。

電気炉 1 5 4 は炉心の直径が 3 0 m m で、電熱器 1 5 9 の中に反応管（石英製など）1 5 5 が挿入され、この反応管 1 5 5 の内部には、外部の電熱器温度コントローラー 1 6 0 と接続する熱電対 1 5 6 と、この直上に位置するセラミックポート 1 5 7 とがセットされ、セラミックポート 1 5 7 の製膜温度が正確にモニターできるようにしてある。なお、セラミックポート 1 5 7 の温度制御には、P I D 制御のリレー回路を連動させるようにした。このように構成された焼成装置は、1 °C 以内の温度誤差内で焼成体の製造が可能である。

炭素原料として C 6 0 フラーレン約 8 5 %（重量%、以下同じ）と C 7 0 フラーレン約 1 0 % と高次フラーレン残量とからなる混合物を用意し、これにニッケル粉末を 3 0 % 添加して均一に混合した。

次に、この金属粉を含む混合物を、図 5 6 に示すような焼成装置を用いて焼成する。まず、この混合物をセラミックポート 1 5 7 に載せ、焼成装置の反応管 1 5 5 内にセットしてから、下記の条件で焼成を行った。ただし、ニードルバルブ 1 5 8 b と有機溶剤ガスバブラー 1 5 2 の使用は省いた。ガスポンペ 1 5 3 から窒素ガスを反

応管 155 に流量 50 ml / 分で導いて同管内を窒素ガスで満たすとともに、焼成温度を 950 °C に維持したまま、3 時間焼成した。

焼成後、セラミックボート 157 上に得られた焼成体を外部に取り出し、乳鉢で粉碎し、さらにこの粉碎物に白金黒と呼ばれる白金の微粒子を 10 重量% 混合し、担持させた。

次に、試料としてこの混合物 0.47 g を充分乾燥し、フリットメッシュ栓の付いたアンプルに封入し、水素吸蔵能の評価を行った。まず、測定容器に上記アンプルを封入したのち、150 °C まで昇温させつつ真空引きを 30 分間行い、再び冷却してから、100 気圧の水素圧に保持し、この状態でさらに 24 時間放置した。このように保存された試料の水素吸蔵量を、積算流量計を用いて評価したところ、10.7 ml / g の水素吸蔵能を確認することができた。

実施例 17

前記焼成体を粉碎する前に焼成体にスパッタで白金微粒子を担持させたこと、及び前記白金黒の添加を省いたこと、以外は実施例 16 と同様に試料を調製し、水素吸蔵能の評価を行った。

その結果、試料に 58.6 ml / g の水素吸蔵能を確認することができた。なお、この評価に続いて元素分析を行ったところ、試料に占める白金の重量は 5.3 % であった。

実施例 18

前記焼成体の粉碎物に白金黒を添加することに替えて、化学的手法により白金微粒子を担持させたこと以外は、実施例 16 と同様に試料を調製し、水素吸蔵能の評価を行った。その結果、試料に 98.6 ml / g の水素吸蔵能を確認することができた。なお、この評価の後に元素分析を行ったところ、試料中に占める白金の重量

は 5.3% であった。

実施例 19

水素吸蔵用炭素材料として実施例 16 と同じフラーレン混合物に対し、鉄フタロシアニン化合物を 7 : 3 の重量比で混合し、950℃で 3 時間の焼成を行った。ただし、ガスボンベ 153 から窒素ガスと水素ガスの容量比 2 : 1 の混合ガスを反応管 155 へ 50 ml / 分の流量で供給した。この焼成の際には、少量の鉄フタロシアニン化合物が気化した。冷却後、焼成体（鉄含有量は約 4%）を 10% 相当の白金黒と共に粉碎し、以後、実施例 15 と同様にして水素吸蔵能の評価を行った。その結果、試料に 38.9 ml / g の水素吸蔵能が確認された。なお、この試料を顕微鏡で観測したところ、図 57 に示すように、カーボンナノチューブが大量に生成されていることが判明した。

実施例 20

実施例 19 で得た焼成体を粉碎した後、それに化学的手法を用いて白金を担持させた。以後、充分に乾燥を行った後、水素吸蔵能の評価を行った。その結果、試料は 78.0 ml / g の水素吸蔵能が確認された。また、評価後に元素分析を行った結果、白金の重量は試料全量の 4.3% であった。なお、白金担持以前の前記焼成体の鉄含有量は約 4% であった。

実施例 21

実施例 19 と同じフラーレン混合物にチタンカーバイドの粉末を 30% 重量混合し、窒素と水素の容量比 2 : 1 の混合ガスを用いて焼成を行った。焼成温度は 1000℃とし、焼成時間は 5 時間である。冷却後、焼成体の透過電子顕微鏡による観測を行った結果、弱

くオーダリングされたグラファイト構造がチタンカーバイドの外側をくるんだようなカプセル構造の存在が確認されたが、400 KeVの加速電圧下での観測では、観測中に構造破壊される程度の弱い構造であった。このようにして得られた焼成体に白金黒を10%重量混合して乳鉢で粉碎し、以後、実施例16と同様に水素吸蔵能の評価を行った。その結果、試料は105 ml/gの水素吸蔵能が確認された。

実施例 2 2

実施例21により作製した焼成体に対し粉碎以前にスパッタにより白金を担持させ、粉碎した後、実施例16と同様に評価を行った。その結果、試料は116 ml/gの水素吸蔵能が確認された。なお、前記焼成体にスパッタにより担持された白金の重量比は2.9%であった。

実施例 2 3

実施例21により作製した焼成体を粉碎したのち、これに化学的手法で白金を担持させ、十分に乾燥した後、実施例16と同様に評価を行った。その結果、試料には179.9 ml/gの水素吸蔵能が確認された。なお、前記焼成体に担持された白金の重量比は化学分析の結果7.7%であった。

実施例 2 4

水素吸蔵用炭素質材料として実施例16と同じフラーレン混合物に30%重量相当の酸化ガドリニウムの粉末を混合し、950℃、3時間の焼成を行った。この際、焼成雰囲気は水素とアルゴンの容量比1:1の混合ガスとし、その流量は50 ml/分とした。このようにして得られた焼成体に化学的手法により白金を担持させ、充

分乾燥したのち、実施例 15 と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った。その結果、試料は 198.8 ml/g の水素吸蔵能が確認された。なお、元素分析の結果、試料中の白金含有量は 6.6% であった。

実施例 25

酸化ガドリニウム代わりに、 V_2O_5 型酸化バナジウム粉末を用いたこと以外は実施例 24 と同様にして焼成、白金担持を行った。実施例 24 と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った結果、試料は 223.7 ml/g の水素吸蔵能が確認された。なお、前記試料の元素分析の結果、白金の含有量は 8.3% であった。

実施例 26

酸化ガドリニウム代わりに、酸化スカンジウム粉末を用いたこと以外は実施例 24 と同様にして焼成、白金担持を行った。実施例 24 と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った結果、試料は 2266.5 ml/g の水素吸蔵能が確認された。なお、前記試料の元素分析の結果、白金の含有量は 7.9% であった。

実施例 27

酸化ガドリニウム代わりに、酸化チタン粉末を用いたこと以外は実施例 24 と同様にして焼成、白金担持を行った。実施例 24 と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った結果、試料は 11.4 ml/g の水素吸蔵能が確認された。なお、前記試料の元素分析の結果、白金の含有量は 8.5% であった。

実施例 28

酸化ガドリニウム代わりに、酸化コバルト粉末を用いたこと以外は実施例 24 と同様にして焼成、白金担持を行った。実施例 2

4と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った結果、試料は173.0 ml/gの水素吸蔵能が確認された。なお、前記試料の元素分析の結果、白金の含有量は7.3%であった。

実施例 29

酸化ガドリニウムの代わりに、ゲーサイト粉末を用いたこと以外は実施例24と同様にして焼成、白金担持を行った。実施例24と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行った結果、試料は56.8 ml/gの水素吸蔵能が確認された。なお、前記試料の元素分析の結果、白金の含有量は9.2%であった。

実施例 30

鉄フタロシアニン化合物の使用を省いたこと以外は実施例19と同様にして焼成、白金担持を行った。したがって、この実施例では焼成の際、水素吸蔵用炭素質材料は金属触媒の影響を受けない構造変化をする。実施例19と同様に水素ガス吸蔵量の評価を行ったところ、試料は78.9 ml/gの水素吸蔵能を示した。

実施例 31

実施例30で作製した金属触媒を含まない焼成体に、化学的手法により白金の担持を行った。化学分析の結果、担持された白金の重量は10.7%であった。また、試料の水素吸蔵能は145.7 ml/gであった。

実施例 32

水素吸蔵用炭素質材料として実施例16と同じフラーレン混合物を用意し、この混合物に鉄の粉末30%を添加して均一に混合した。

次に、この鉄の粉末を含む混合物をセラミックボート53に載せ、図56に示す焼成装置の反応管内にセットした。また、ガスポンベ

として窒素ガスと水素ガスの容量比 2 : 1 の混合ガスを充填したポンペを用いるとともに、有機溶剤ガスバブラーにはトルエンを仕込み、このトルエン中に上記混合ガスをバブリングさせた。したがって、反応管には、同混合ガスをキャリアガスとしてトルエンガスが随伴、供給されることになる。なお、焼成は温度 950℃で3時間行った。

焼成後、冷却したのち化学的手法により焼成体に白金黒を担持させ、以後、実施例 16 と同様にして試料の水素吸蔵能の評価を行った。その結果、試料の水素吸蔵能は 230.5 ml/g であった。なお、試料中の白金の担持量は、化学分析の結果、7.2% であった。

実施例 3 3

前記トルエンの代わりにアセトンを実有機溶剤ガスバブラーに仕込んだことを除いて、実施例 3 1 と同様にして焼成、白金担持を行った。試料の水素吸蔵能は 200.0 ml/g、白金の担持量は 7.0% であった。

実施例 3 4

有機溶剤ガスバブラーの使用を省いたこと以外は、実施例 3 3 と同様にして焼成、白金担持を行った。したがって、反応管内の雰囲気は、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスのみである。試料の水素吸蔵能は 190.0 ml/g、白金の担持量は 8.3% であった。

実施例 3 5

水素吸蔵用炭素質材料として実施例 16 と同じフラーレン混合物に鉄粉 30% を添加、混合し、この混合物を実施例 3 1 と同様にして焼成装置に収納し、焼成温度をそれぞれ 600℃、700℃、8

000℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃にセットして、いずれも3時間かけて焼成を行った。この焼成体を冷却したのち、これに白金黒をそれぞれ10%ずつ添加し、乳鉢で粉碎、ペレット化し、これらのペレットにつき実施例13と同様に水素の吸蔵能の評価を行った。その結果を図58に示す。

実施例36

上記した実施例2及び3で述べたと同様に、アルカリ蓄電池及び空気電池をそれぞれ作製した。但し、負極や水素極に用いる炭素質材料としては、実施例18で得られた焼成体を使用した。

<充放電性能>

前記アルカリ蓄電池につき、0.1C、上限1.4V、下限0.8Vで充放電試験を行った。そのサイクル特性を図59に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。このような結果は、上記した他の実施例の焼成体を用いる場合も同様であった。

<空気電池の放電特性>

次に、前記空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流密度1mA/cm²で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度1mA/cm²で放電させた。その結果、図60に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力100kg/cm²で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせて空気電池を組み立て、この電池について電流密度1mA/cm²で放電特性を測定したところ、図61に示すような放電特性が得ら

れ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。このような結果は、上記した他の実施例の焼成体を用いる場合も同様であった。

この実施例では、負極や水素極に用いる炭素質材料を実施例 17 で得られた焼成体としたが、実施例 16、実施例 17 及び実施例 19 乃至実施例 35 の各焼成体についても、材料により特性の差は見られるものの、アルカリ蓄電池又は空気電池として機能することが確認された。

比較例 1

市販のカーボンプラックを乳鉢で十分に粉砕した後、実施例 16 と全く同様に水素吸蔵能を評価した。その結果、試料の水素吸蔵能は 3 ml/g と評価された。

比較例 2

市販のカーボンプラックに 10% 重量相当の白金黒を混合し、乳鉢で十分に粉砕した後、実施例 16 と同様に評価をおこなった。その結果、試料は 4.0 ml/g の吸蔵能が確認された。

比較例 3

市販のカーボンプラックにスパッタにより白金黒を担持させ、乳鉢で十分に粉砕した後、実施例 16 と同様に評価をおこなった。その結果、試料は 4.2 ml/g の吸蔵能が確認された。元素分析の結果、白金担持量は、2.9% であった。

比較例 4

市販のカーボンプラックを粉砕した後、化学的手法によりそれに白金黒を担持させ、実施例 16 と同様に評価をおこなった。その結果、試料は 5.5 ml/g の吸蔵能が確認された。元素分析の結果、

白金担持量は、7.7%であった。

比較例 5

水素吸蔵用炭素質材料として実施例 16 と同じフラーレン混合物を、乾燥状態でペレット化して、実施例 16 と同様に水素吸蔵能を評価した。その結果、試料の水素吸蔵量は 3.7 ml/g であった。

なお、実施例 16 乃至実施例 35 のフラーレン焼成体の構造は、ラマン測定でも明確に特定することは非常に困難であるが、フラーレン重合体に特有の 1460 cm^{-1} 及び 1570 cm^{-1} の二つのラマン散乱線と、グラファイト構造を含むアモルファスカーボンの所謂 Disorder Band, 1350 cm^{-1} と Graphitic Band, 1590 cm^{-1} の重なったものであると見なすことができる。なお、この焼成体にはフラーレン分子そのものは殆ど残存していないことが確認されている。

上記のようにフラーレン重合体のラマンスペクトル〔P. Strasser, M. Ata, J. Phys. Chem. B, Vol 102, P4131(1998)参照〕の成分が残ることは、フラーレン分子は残存しないが重合体の構造は存在していることを意味している。しかし、この重合体は焼成温度 1000°C 、焼成時間 3 時間以上の条件ではほぼ消失する。

また、Cu K α -X線回析の結果は、広いグラファイト(002)線が観測され、グラファイトオーダリングが充分でなく、ドメインが小さいことが確認された。またバナジウム、ガドリニウム、鉄等の金属を触媒とした場合には、明瞭に金属カーバイドに相当する回折線が観測された。このことは図 62 に示すようなカーバイドカプセル構造が形成された明瞭な根拠となるものである。

なお、実施例 16 乃至実施例 35 のフラーレン焼成体についても、実施例 4 で詳細に述べたのと同様の複素インピーダンス測定を行っ

た結果、焼成体の種類により差がみられるものの、図3と同様な半円弧の複素インピーダンスが得られ、また直流抵抗成分は水素の吸蔵により吸蔵前の約1桁に減少するのが観測された。

実施例 3 7

まず、図1に説明した装置を用いて、C60分子やC70分子を含む粗製フラーレンを次のようにして製造した。

原料である直径10 mm、長さ35 cmのグラファイトロッド（カーボン棒）3を電極（正極と負極）とし、100 Torr（ 1.33×10^4 Pa）のヘリウムガスの雰囲気下に、150アンペアの直流電流によるアーク放電を行った。

正極のグラファイトロッドはほとんど気化し、フラーレンを含む煤を得た後、さらに電極の極性を逆にして、本来の負極上に堆積していたカーボンナノチューブ等の堆積物をさらに気化させて、煤とした。

こうして、水冷反応室（真空容器）内に堆積したこれらの煤を、次に掃除機で回収し、これをトルエンで抽出して粗製フラーレンを得た。さらに、この粗製フラーレンをヘキサンで洗浄、乾燥した後、真空昇華によって精製した。このようにして得られたフラーレンサンプルに飛行時間型質量分析（以下、TOF-MSと称することがある）を行った結果、このフラーレンサンプルには主としてC60及びC70が重量比で約9：1の割合で含まれていた。

次に前記粗製フラーレンをトルエン-ヘキサン混合溶媒に溶解させ、活性アルミナを充填した長さ200 cm、直径5 cmのカラムで分離抽出を行い、C60とC70を分離した。分離されたC60、C70はそれぞれヘキサンで洗浄した後、高真空中に於いて昇華精製を行

った。昇華温度はC60の場合に570℃、C70の場合には580℃とした。飛行時間型質量分析計で純度の確認をおこなった結果、両サンプルともに、C60に対するC70の、あるいはC70に対するC60の存在は1%以下であることが確認された。

次に、トルエンとアセトニトリルの容量比1:4の混合溶媒に支持電解質のLiClO₄とC60フラーレンとを溶解することによって電解液を調製し、この電解液と白金電極（シリコン基板上に白金をスパッタしたもの）を用いて銀（Ag）を参照電極として還元ポテンシャルを測定した結果、図63に示すようなレドックスポテンシャルカーブを得、第1イオン化、第2イオン化等のポテンシャルを決定することができた。

次に、第1イオン化ポテンシャルで定電圧モードで電解を行い、白金電極上にフラーレン電解重合膜を形成した。電解重合の後、フーリエ変換赤外スペクトル（すなわちFTIR）および¹³C核磁気共鳴スペクトルを測定した。FTIRの結果は電解重合膜にC60が本来の構造で存在しないことを示した。

また、核磁気共鳴の測定に際してはCross.Polarizationの手法が用いることができないので、単にマジックアングルスピニングのみを用いるMASスペクトルの測定を行った。ただし、炭素核の磁化を磁場に対して90度フリップさせ、感度を稼いだ。しかし、自由誘導減衰が数マイクロ秒で収束し、適切な窓関数の設定を行ってフーリエ変換した場合でも比較的にブロードな吸収となったが、スペクトルに示すとおり、明らかにC60の本来の吸収周波数142ppmから両方向にブロードな広がりをもつ吸収線と、明らかにsp³炭素に帰属される吸収線とが明瞭に観測された。なお、この観測にお

ける急速な自由誘導減衰は、リチウムイオンの残存に由来する、C60ポリマー中での不対電子の存在によるものと考えられる。すなわち、ポリマー中の不対電子の存在が、その大きな磁氣的感受率から、炭素核の磁気緩和、とりわけ横緩和に対して大きく影響を与えていると考えられる。

なお、前記電解重合膜の付着した白金電極を高純水中に移し、重合過程とは逆のポテンシャルをかけてリチウムイオンの除去を試みたところ、電解重合膜の核磁気共鳴スペクトルの測定結果は、高純水中へ移さない前のそれと殆ど同じであった。従って、このような薄膜中に存在するリチウムイオンとC60ポリマーとの分極構造は、薄膜から容易に取り除けないことがわかった。

次に、窒素レーザー励起の飛行時間型質量分析計を用いてフラーレン電解重合薄膜の質量分析を行った。これまでの検討から図10(A)に示したような重合体に対しては、レーザー励起のアブレーションとイオン化を行うことはできない。従って正確に重合構造を反映した質量分析が可能かどうかは多少問題が残るところであるが、少なくともC60のシーケンシャルピークが観測されるという事実から、C60分子はその構造を残したまま、上記したような構造で3次元的に重合しているものと考えられる。なお、得られた薄膜のX線回析を測定したが、薄膜中での周期的構造の存在は確認されなかった。この電解重合膜を構成するフラーレンポリマーの部分構造は、図20に示されるようなもので、二つのフラーレン分子の間にカウンターイオンとしてリチウムイオンを挟んでいる。(この構造の詳細については論文: Electrochemical Synthesis of Polymerized LiC60 Films Journal of Physical Chemistry, Volume 102, Number

21, page 4131(1998) By Peter Strasser and Masafumi Ata を参照。)

一方、前記と同じ電解条件でフラーレン重合体を白金電極上に析出させた。この重合体膜を真空状態のグローブボックスに移し、この重合体から溶媒を除いてから同ボックス内をアルゴン雰囲気にした。

グローブボックス内には予めマイクロ天秤が設置され、そのサンプル室に水素ガスが導入される。このサンプル室内には水素分圧計が設置され、水素濃度のモニターが可能である。

白金基板からフラーレン重合体 2.223 g をマイクロ天秤試料室に移し、水素ガス濃度 99.96 % の雰囲気下で 2 時間放置した。その結果、フラーレン重合体は水素を吸蔵し、その重量は 2.390 g まで増えた。6.98 % 重量比の吸蔵である。

次にこの水素を吸蔵したフラーレン重合体 2.390 g をシリコンカーバイドの発熱体上に設置し、加熱による水素の放出特性を観測した。その結果を図 64 に示す。なお、観測に際しては PID 制御により 50 °C ずつの昇温を行い、各温度で 30 分保持した後、重量の測定を行った。

同じ実験をターボ排気を行いながら昇温し、四重極マスを持つ残留ガスモニターで放出ガスの確認をおこなった。その結果、300 °C から 500 °C の重量変化では水素のみが放出され、700 度を越えた場合には炭化水素の発生がみられた。このことからこの実施例の水素吸蔵材料の最適水素発生温度は約 300 ~ 600 °C の範囲である。

実施例 38

小型のペイントシェイカーをアルゴングローブボックス内に設置し、フラーレンC60の粉末2 gとリチウム粉末1 gとの混合物をジルコニアビーズ（外径5 mm）と共に1時間、震盪した。得られた重合体を用いて、実施例1と同様に水素吸蔵機能の評価を行った。マイクロ天秤に移したサンプルは、2.888 gであった。これを99.97%の水素雰囲気の下に3時間保存すると、その重量は3.105 gとなった。この場合の吸蔵水素量は6.88%である。

次に昇温に伴う水素発生特性を観測した。その結果を図65に示す。なお、観測に際しては、同様に真空引きを行いながら行った残留ガスモニターでは、700℃以上で明確な炭化水素の発生が確認された。この場合も水素ガス発生最適温度は250℃付近から600℃付近の範囲である。

比較例6

フラーレンC60の単体を水素ガスの雰囲気中に設置し、重量変化をモニターしたが、試料1 gあたりの水素の吸蔵量は常圧に換算して2 mlにすぎなかった。

比較例7

実施例38と同様に、リチウム金属のみをジルコニアビーズとともに震盪し、水素ガスの雰囲気下における重量変化をモニターした。その結果、リチウム粉末の重量が2.580 gから2.699 gに増えた。従って4.40%重量の水素が付加したことになる。

比較例8

アルゴンガスの雰囲気下で、rfプラズマパワー50 Wでシリコン基板上にフラーレンプラズマ重合体を製膜した。この重合体をシリコン基板から回収し、その0.521 gを水素雰囲気下で3時間

放置した。しかし、水素吸蔵量は常圧に換算して1 m lにすぎなかった。

以上のことから、実施例37及び実施例38のフラーレン重合体は高い水素吸蔵能を持つことがわかる。

なお、実施例37及び実施例38のフラーレン重合体についても、実施例4で詳細に述べたのと同様の複素インピーダンス測定を行った結果、重合体の種類により若干の差はみられるものの、図3と同様な半円弧の複素インピーダンスが得られた。また、直流抵抗成分も、水素の吸蔵により吸蔵前の約1桁に減少するのが観測された。

また、これらの実施例で得られた水素吸蔵材料を、負極や水素極に用いたアルカリ蓄電池および空気電池を構成したところ、フラーレン重合体の種類により特性に若干差はみられるものの、アルカリ蓄電池又は空気電池として機能することが、他の実施例と同様、確認された。

実施例39

C60とC70を85：15の重量比で含むフラーレン粉末を、図56に示す焼成装置を用い、フッ素ガスを5%含有するアルゴン雰囲気下で300℃で3時間焼成した。これによってフラーレンのフッ素化物（例えばC60F_x、xは30～50程度）を得た。これを実施例39の試料とする。なお、このフッ化フラーレンのTOF-MSのスペクトルを図66に示す。

実施例40

C60とC70を85：15の重量比で含むフラーレン粉末を発煙硫酸中にて65℃で3日間反応させた後、反応後の分散液を水中へ少量ずつ投入し、遠心分離法によって固形物を分離した。これにより

フラーレンの硫酸水素化物（例えば $C_{60}(OSO_3H)_x(OH)_y$ 、 $x = 5 \sim 20$ 、 $y = 5 \sim 20$ ）を得た。これを実施例 40 の試料とする。

比較例 9

C60とC70を85：15の重量比で含むフラーレン粉末を、そのまま比較例 9 の試料とする。

比較例 10

C60とC70を85：15の重量比で含むフラーレン粉末と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末とを、C：F = 1：1 となるように混合し、この混合物を比較例 10 の試料とする。

実施例 41

炭素電極のアーク放電法によりススを合成し、それから分離精製したナノチューブを、図 56 に示す焼成装置を用い、フッ素ガスを 5% 含有するアルゴン雰囲気下で 300℃で 5 時間焼成した。これにより、ナノチューブのフッ素化物を得た。これを実施例 41 の試料とする。

比較例 11

実施例 41 で精製したナノチューブをそのまま比較例 11 の試料とする。

実施例 42

炭素電極のアーク放電法によりチャンバー内にできるフラーレン煤を、図 56 に示す焼成装置を用い、フッ素ガスを 5% 含有するアルゴン雰囲気下で 300℃で 3 時間焼成した。これによってフラーレン煤のフッ素化物（例えば $C_{60}F_x$ 、 x は 30～50 程度）を得た。これを実施例 42 の試料とする。

実施例 4 3

炭素電極のアーク放電法によりチャンバー内にできるフラーレン煤を発煙硫酸中 65℃で 3 日間反応させた後、反応後の分散液を水中へ少量ずつ投入し、遠心分離法によって固形物を分離した。これによりフラーレン煤の硫酸水素化物（例えば $C_{60}(OSO_3H)_x(OH)_y$ 、 $x = 5 \sim 20$ 、 $y = 5 \sim 20$ ）を得た。これを実施例 4 3 の試料とする。

比較例 1 2

炭素電極のアーク放電法によりチャンバー内に生成されたフラーレン煤を、そのまま比較例 1 2 の試料とする。

実施例 4 4

濃硝酸と銅触媒との接触によって生じさせた窒素酸化物ガスを、 C_{60} と C_{70} を 85 : 15 の重量比で含むフラーレン粉末のベンゼン溶液に導入して 10 時間反応させた。減圧乾燥させて得られたものを精製し、ニトロ化フラーレンを得た。これを実施例 4 4 の試料とする。

<水素吸蔵量の測定>

以上の各実施例、および各比較例で得た試料を評価装置内の試料室にセットし、まず 150℃に加熱しながら減圧し、試料中の水分やガスを取り除いた。次にこの試料をそのまま室温に戻し、100 気圧の水素を導入してこの圧力で 12 時間放置した。その後、試料室内が 1 気圧になるまで水素ガスを外部へ取り出し、取り出せた水素ガスの総量（1 気圧下での体積）を計測し、試料のない時のブランク値との差をとり吸蔵量を求めた。その結果を以下の表 2 に示す。

表 2

試料名	水素吸蔵量 (ml/g)
実施例 3 9	4 5 0
4 0	1 2 0
4 1	3 5 0
4 2	4 1 0
4 3	2 3 0
4 4	3 8 0
比較例 9	2
1 0	1
1 1	5
1 2	5

この表の結果から明らかなように、フッ素化もしくは硫酸水素化したフラーレン、ナノチューブあるいはフラーレン煤は、室温においても高い水素吸蔵能を持つことがわかった。これは、炭素原料の炭素原子に結合した置換基の中にフッ素原子、酸素原子、硫黄原子など水素結合を起こしやすい元素が含まれているためであり、このような効果は他の水素結合を引き起こしやすい元素を含む官能基を導入した炭素原料においても同様にみられる。しかし、比較例 1 0 にみるように、フッ素原子等を含む化合物だからといって、それを

単にフラーレン等に混合しただけでは、発明の効果が生じないことが明らかである。つまり、フラーレン、ナノチューブ、フラーレン煤の炭素原子にフッ素原子や酸素原子等を含む官能基が直接結合している場合にのみ発明の効果が発現する。

なお、水素吸蔵能が認められた実施例 39 乃至実施例 44 の各炭素質材料についても、実施例 4 で詳細に述べたのと同様の複素インピーダンス測定を行った結果、材料の種類により若干の差はみられるものの、図 3 と同様な半円弧の複素インピーダンスが得られた。また、直流抵抗成分も、水素の吸蔵により吸蔵前の約 1 桁に減少するのが観測された。

実施例 45

<正極の作製>

平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ の球状水酸化ニッケル $10\ \text{g}$ 、水酸化コバルト $1\ \text{g}$ に対して、カルボキシメチルセルロース 3 % を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ $0.7\ \text{mm}$ の正極を作製した。

<負極の作製>

前記実施例 39 において製造した水素吸蔵材料フラーレンのフッ素化物にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち打ち抜いて、直径 $20\ \text{mm}$ 、厚さ $0.5\ \text{mm}$ の負極を作製した。

<アルカリ蓄電池>

次に、前記工程で作製した正極及び負極を用いると共に、7 N の

水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 3 8 に概略的に示すようなアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

<充放電性能>

前記アルカリ蓄電池につき、0.1 C、上限 1.4 V、下限 0.8 V で充放電試験を行った。そのサイクル特性を図 6 7 に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 4 6

この実施例では、次のようにして空気電池を作製した。

<空気極の作製>

前記実施例 3 9 と同様にしてフラーレンのフッ素化物を調製した。この炭素質材料と、パーフルオロカーボンスルホン酸同体高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み 250 μm のカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち 400 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することにより、カーボン不織布に撥水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を 4 cm \times 4 cm に切断し、その一方の面に前記触媒層スラリーを塗布した。

<空気極と高分子電解質膜との接合>

触媒層に塗布した上記カーボン不織布の塗布面に、厚み 50 μm のパーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのち乾燥した。

<水素極の作製>

前記空気極の作製に用いたのと同じ炭素質材料（フラーレンのフ

ッ化物) にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち加圧し、 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ に切断して、厚み 0.5 mm の水素極を作製した。

< 空気電池の作製 >

前記各工程で得た空気極と高分子電解質膜との接合体に、この高分子電解質膜を中にして前記水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3 mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5 mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

こうして組み立てられた空気電池の概略的構造は、図 40 に示す通りである。

< 空気電池の放電特性 >

次に、この空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流密度 1 mA/cm^2 で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度 1 mA/cm^2 で放電させた。その結果、図 68 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力 100 Kg/cm^2 で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせて空気電池を組み立て、この電池について電流密度 1 mA/cm^2 で放電特性を測定したところ、図 69 に示すような放電特性が得られ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

実施例 47

図 56 に示す装置を熱分解装置として用い、水素と窒素を 1 : 1

の容量比で混合したガスをキャリアガスとして液体のトルエン中にバブリングさせ、キャリアガス中にトルエンを気化・混合せしめ、反応管へ導入した。この反応管内に予め触媒としてニッケルメタル粉末の入ったるつぼを設置し、反応管内を960℃に加熱して、触媒上に炭素質材料を生成させた。このようにして得られた炭素質材料は触媒と分離することなく、そのまま実施例47の試料とする。

実施例 4 8

触媒として、鉄粉末を用いたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例48の試料とする。

実施例 4 9

触媒として、コバルト粉末を用いたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例49の試料とする。

実施例 5 0

触媒として、酸化コバルト粉末を用いたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例50の試料とする。

実施例 5 1

加熱温度を1100℃としたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例51の試料とする。

実施例 5 2

加熱温度を1300℃としたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例52の試料とする。

実施例 5 3

加熱温度を850℃としたこと以外は、実施例47と同様にして炭素質材料を得、これを実施例53の試料とする。

実施例 5 4

キャリアガスとして窒素ガスのみ（これにトルエンガスは添加しない）を用いたこと以外は、実施例 4 7 と同様にして炭素質材料を得、これを実施例 5 4 の試料とする。

<水素吸蔵量の測定>

各実施例の試料を評価装置内の試料室にセットし、まず 1 5 0 °C に加熱しながら減圧し、試料から水分やガスを取り除いた。この試料をそのまま室温に戻し、1 0 0 気圧の水素を導入して、一定圧力で 1 2 時間放置した。その後、試料室内が 1 気圧になるまで水素ガスを外部へ取り出し、取り出せた水素ガスの総量（1 気圧下での体積）を計測し、試料のない時のブランク値との差をとり吸蔵量を求めた。その結果を以下の表に示す。

表 3

試料名	水素吸蔵量 (ml/g)
実施例 4 7	2 3 4
4 8	3 2 2
4 9	3 0 5
5 0	2 8 9
5 1	1 9 8
5 2	3 2 5
5 3	6 8
5 4	1 7 0

表の結果からわかるように、遷移金属等を触媒とし、炭素含有化

合物のガスをその触媒上で熱分解して得られる炭素質材料を用いれば、常温下において水素を吸蔵させることができる。

なお、実施例 4 7 乃至実施例 5 4 の各炭素質材料についても、実施例 4 で詳細に述べたのと同様の複素インピーダンス測定を行った結果、炭素質材料作成時の触媒の酒類や加熱温度条件により若干の差はみられるものの、図 3 と同様な半円弧の複素インピーダンスが得られた。また、直流抵抗成分も、水素の吸蔵により吸蔵前の約 1 桁に減少するのが観測された。

実施例 5 5

<正極の作製>

平均粒径 30 μm の球状水酸化ニッケル 10 g、水酸化コバルト 1 g に対して、カルボキシメチルセルロース 3 % を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.7 mm の正極を作製した。

<負極の作製>

前記実施例 4 7 において製造した炭素質材料にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の負極を作製した。

<アルカリ蓄電池>

次に、前記工程で作製した正極及び負極を用いると共に、7 N の水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 3 8 に概略的に示すようなアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

<充放電性能>

前記アルカリ蓄電池につき、0.1 C、上限1.4 V、下限0.8 Vで充放電試験を行った。そのサイクル特性を図70に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 5 6

この実施例では、次のようにして空気電池を作製した。

<空気極の作製>

前記実施例47と同じ炭素質材料と、パーフルオロスルホン酸高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み250 μ mのカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち400℃に加熱することにより、カーボン不織布に撥水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を4 cm \times 4 cmに切断し、その一方の面に前記触媒層スラリーを塗布した。

<空気極と高分子電解質膜との接合>

触媒層に塗布した上記カーボン不織布の塗布面に、厚み50 μ mのパーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのち乾燥した。

<水素極の作製>

前記空気極の作製に用いたのと同じ炭素質材料にカルボキシメチルセルロース5%と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率95%の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち加圧し、4 cm \times 4 cmに切断して、厚み0.5 mmの水素極を作製し

た。

<空気電池の作製>

前記各工程で得た空気極と高分子電解質膜との接合体に、この高分子電解質膜を中にして前記水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3 mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5 mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

こうして組み立てられた空気電池の概略的構造を図 40 に示す。

<空気電池の放電特性>

次に、この空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電させた。その結果、図 71 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力 $100 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせて空気電池を組み立て、この電池について電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電特性を測定したところ、図 72 に示すような放電特性が得られ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

実施例 57

塩化白金酸水溶液に亜硫酸水素ナトリウムを加え、数時間攪拌した後、水酸化ナトリウムで pH を 5 付近に保ちながら、過酸化水素水を徐々に加えて行った。この溶液に C60 フラーレン 85 重量%、C70 フラーレン 15 重量% の炭素質材料を加え、激しく 6 時間攪拌した。なお、このとき加えた炭素質材料は、炭素質 9 に対し、白金

が1となるようにした。攪拌後、溶液をろ過し、ろ過物を洗浄、減圧乾燥を行ない、実施例57の炭素質材料を得た。この材料中の白金の担持量は、元素分析の結果、おおよそ仕込み値と等しい約10重量%であることがわかった。また、TEMなどの観察により白金はおおよそ10nm程度の微粒子として析出していることがわかった。その顕微鏡写真を図73に示す。

比較例13

実施例57で用いたC60フラーレン85重量%、C70フラーレン15重量%からなる炭素質材料をそのまま比較例13の炭素質材料とした。

実施例58

アーク放電用の電極として、先端部が炭素、その下部に白金が接合されている電極を準備した。この際、先端の炭素部分とその下部の白金部分は、その重量比が9：1となるようにした。この電極を用いてヘリウムガス0.1気圧（約 1.0×10^4 Pa）、定電流放電200 A、電極面積 0.8 cm^2 の条件でアーク放電を行ない、炭素部分に続いて白金部分が放電により蒸発完了するところで放電を終了した。この放電によって最初に炭素質材料がチャンバー内に形成されるが、これらはフラーレン類やカーボンナノチューブを含むことが解析により判明している。さらにその後蒸発してくる白金は、これらの炭素質材料の表面上に微粒子として析出し、これらの粒径はおおよそ10nm程度であることがTEMの観察によって明らかとなった。これを実施例58の炭素質材料とする。

<水素吸蔵量の測定>

以上の実施例、および比較例により得た炭素質材料を評価装置内

の試料室にセットし、まず150℃に加熱しながら減圧し、材料中の水分やガスを取り除いた。そのまま室温に戻し、100気圧の水素を導入して一定圧力で12時間放置した。その後、試料室内が1気圧になるまで水素ガスを外部へ取り出し、取り出せた水素ガスの総量（1気圧下での体積）を計測し、試料のない時のブランク値との差をとり吸蔵量を求めた。その結果を表4に示す。

表4. 各試料における水素吸蔵量

試料名	水素吸蔵量 (ml)
実施例57	200
比較例13	2
実施例58	170

表4の結果から、同じフラーレン材料を用いながら、化学的担持法により白金の微粒子を担持させた実施例57とそれを担持しない比較例13とでは、水素の吸蔵量に顕著な差のあることが分かる。

また、アーク放電法により白金の微粒子を担持させた場合も、実施例58にみるように室温において良好な水素吸蔵能を示すことが明らかである。

なお、実施例57及び実施例58の各水素吸蔵材料についても、

実施例 4 で詳細に述べたのと同様の複素インピーダンス測定を行った結果、図 3 と同様な半円弧の複素インピーダンスが得られた。また、直流抵抗成分も、水素の吸蔵により吸蔵前の約 1 桁に減少するのが観測された。

実施例 5 9

C60 フラーレン 8 5 重量%、C70 フラーレン 1 5 重量%を含む炭素質材料に白金黒粉末を 9 : 1 の重量比で混合したものを、実施例 5 9 の炭素質材料とした。

この試料につき、前記と同様に水素の吸蔵能を測定したところ、測定値は 8 0 m l であった。

実施例 6 0

C60 フラーレン 8 5 重量%、C70 フラーレン 1 5 重量%を含む炭素質材料に白金のスパッタを施し、膜厚約 2 0 n m の白金膜を形成した。この粉碎物を実施例 6 0 の試料とし、前記と同様の水素吸蔵能の測定を行ったところ、測定値は 1 0 0 m l であった。

実施例 6 1

この実施例 6 1 では次のようにしてアルカリ蓄電池を作製した。

< 正極の作製 >

平均粒径 3 0 μ m の球状水酸化ニッケル 1 0 g、水酸化コバルト 1 g に対して、カルボキシメチルセルロース 3 % を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率 9 5 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径 2 0 m m、厚さ 0 . 7 m m の正極を作製した。

< 負極の作製 >

前記実施例 5 7 (又は 5 8) において製造した水素吸蔵用炭素質

材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち打ち抜いて、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の負極を作製した。

< アルカリ蓄電池 >

次に、前記工程で作製した正極及び負極を用いると共に、7 N の水酸化カリウム水溶液を電解液として、図 38 に概略的に示すようなアルカリ蓄電池（二次電池）を作製した。

< 充放電性能 >

前記アルカリ蓄電池につき、0.1 C、上限 1.4 V、下限 0.8 V で充放電試験を行った。そのサイクル特性を図 74 に示す。これに明らかなように、電池構造的な理由からサイクル寿命は十分とは言えないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例 6 2

この実施例 6 2 では、次のようにして空気電池を作製した。

< 空気極の作製 >

前記実施例 5 7 と同様にして白金微粒子を担持した炭素質材料を調製した。この炭素質材料と、パーフルオロカーボンスルホン酸同体高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

一方、厚み 250 μ m のカーボン不織布をフッ素系撥水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち 400 °C に加熱することにより、カーボン不織布に撥水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を 4 cm \times 4 cm に切断し、その一方の面に前記触媒層スラリーを塗布した。

<空気極と高分子電解質膜との接合>

触媒層に塗布した上記カーボン不織布の塗布面に、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のパーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのち乾燥した。

<水素極の作製>

前記空気極の作製に用いたのと同じ炭素質材料（白金を担持したもの）にカルボキシメチルセルロース 5 % と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率 95 % の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち加圧し、 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ に切断して、厚み 0.5 mm の水素極を作製した。

<空気電池の作製>

前記各工程で得た空気極と高分子電解質膜との接合体に、この高分子電解質膜を中にして前記水素極を重ね合わせ、その両面を厚み 3 mm のテフロン板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径 1.5 mm の多数の孔が設けられ、電極に空気がスムーズに供給されるようにしてある。

こうして組み立てられた空気電池の概略的構造を図 40 に示す。

<空気電池の放電特性>

次に、この空気電池の放電特性を調べた。まず、充電方向に電流密度 1 mA/cm^2 で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度 1 mA/cm^2 で放電させた。その結果、図 75 に示すような放電特性が得られ、空気電池として機能することが確認された。

なお、上記電池を組み立てる前に、予め水素極に圧力 100 Kg/cm^2 で水素を吸蔵させておき、これを前記接合体に重ね合わせ

て空気電池を組み立て、この電池について電流密度 1 mA/cm^2 で放電特性を測定したところ、図 7 6 に示すような放電特性が得られ、この場合も空気電池として機能することが確認できた。

実施例 6 3

この実施例では、図 3 7 の構成の燃料電池を作製した。

この燃料電池は、触媒 7 7 a 及び 7 7 b をそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子 7 8 a 及び 7 9 a 付きの負極（燃料極又は水素極）7 8 及び正極（酸素極）7 9 を有し、これらの両極間にプロトン伝導体部 8 0 が挟着されている。使用時には、負極 7 8 側では導入口 8 1 から水素が供給され、排出口 8 2（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（ H_2 ）8 3 が流路 8 4 を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導体部 8 0 で発生したプロトンと共に正極 7 9 側へ移動し、そこで導入口 8 5 から流路 8 6 に供給されて排気口 8 7 へ向かう酸素（空気）8 8 と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

以上の構成において、水素供給源 8 9 に、実施例 1 の水素吸蔵用炭素質材料を収納した。

プロトン伝導体部 8 0 には、PCT/JP00/04864 において開示したプロトン伝導体であるポリ水酸化フラーレン（通称：フラレノール）を用いた。

ポリ水酸化フラーレン（フラレノール）粉末 0.5 g をテトラヒドロフラン 1 g 中に混合し、超音波振動器中に 10 分間投入し、完全に溶解させた。次に、Pt 触媒付き電極を作製し、さらに長方形の穴を持つプラスチック製のマスクを触媒側を上にした上記電極の上にのせ、先に作製しておいた上記フラレノール溶液をたらし、マ

スクの穴の中で均一に広げた。その後、室温で乾燥させた後、マスクを外した。その上に、同一のPt触媒付き電極を触媒面を下にして重ね、1平方センチメートル当たり約5トンの圧力でプレスし、素子を完成させた。

これを図37に示した如き燃料電池セル内に組み込み、片面を水素供給源89から供給された水素ガスに、もう片面を大気の開放して、発電試験を行った。

この結果を図77に示すが、開放電圧は、およそ1.2Vを示し、出力特性も非常に良好であった。

ここでは、実施例1の水素吸蔵用炭素質材料を使用した場合を示したが、他の実施例の水素吸蔵用炭素質材料も燃料電池の水素供給源として使用できることが確認された。

請求の範囲

1. 水素をプロトンの形態で貯蔵することを特徴とする水素吸蔵用炭素質材料。
2. 構造的に曲率を有する、請求の範囲第1項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
3. 仕事関数が4.9 eVより大きい炭素質材料である、請求の範囲第1項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
4. 炭素系電極を用いたアーク放電法により生成される炭素質材料を主成分とする、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
5. 前記炭素質材料が、前記炭素系電極を陽極とし、直流又は交流電源を用いる前記アーク放電法により陰極上に生成される炭素質材料である、請求の範囲第4項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
6. 前記炭素質材料が、前記アーク放電法により反応室の内面、又は同室内にセットされた容器内に生成される炭素質材料である、請求の範囲第4項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
7. 前記炭素質材料としてカーボンナノチューブを含む、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
8. 前記炭素質材料としてフラーレン分子 C_n (但し、 n は球状構造を構成し得る20以上の偶数である。)の単体又はその混合物を含む、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。
9. 前記フラーレン分子の単体が C_{60} フラーレン又は C_{70} フラーレンであり、前記フラーレン分子の混合物が C_{60} フラーレンと C_{70} 又はそれ以上の高次フラーレンとを含む、請求の範囲第8項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

10. 前記炭素質材料と遷移金属とを混合して用いる、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

11. 前記遷移金属が、鉄、希土類元素、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、白金、またはこれらの合金である、請求の範囲第10項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

12. 前記炭素質材料の少なくとも表面に、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離する触媒能を有する金属が担持されている、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

13. 前記炭素質材料中の前記担持用金属の含有量が10重量%以下である、請求の範囲第12項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

14. 前記担持用金属が白金又は白金系合金である、請求の範囲第12項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

15. 前記炭素質材料と電子供与体とを混合又は結合して用いる、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

16. 前記電子供与体としてフッ素又はアミン系分子を用いる、請求の範囲第15項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

17. 常温以上の温度領域で水素の貯蔵が可能である、請求の範囲第3項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

18. 炭素質材料を原料としたアーク放電法、化学的気相成長法(CVD法)、レーザーアブレーション法又はシリコンカーバイド(SiC)高温処理法によって、水素をプロトンの状態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料を生成する、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

19. 構造的に曲率を有する前記水素吸蔵用炭素質材料を生成する、請求の範囲第18項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

20. 仕事関数が4.9 eVより大きい前記水素吸蔵用炭素質材料を生成する、請求の範囲第18項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

21. カーボンナノチューブを含む前記水素吸蔵用炭素質材料を生成する、請求の範囲第20項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

22. 前記水素吸蔵用炭素質材料がフラーレン分子 C_n (但し、 n は球状構造を構成し得る20以上の偶数である。)の単体又はその混合物を含む、請求の範囲第20項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

23. 前記フラーレン分子の単体が C_{60} フラーレン又は C_{70} フラーレンであり、前記フラーレン分子の混合物が C_{60} フラーレンと C_{70} 又はそれ以上の高次フラーレンとを含む、請求の範囲第22項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

24. 前記水素吸蔵用炭素質材料と遷移金属とを混合する、請求の範囲第20項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

25. 前記遷移金属として白金を用いる、請求の範囲第24項記載の水素吸蔵材料の製造方法。

26. 前記アーク放電法が、反応室(真空チャンバ)内に対向配置される電極のうち、少なくとも一方の電極として、炭素系電極を用い、前記反応室内でアーク放電を行うことによるものである、請求の範囲第18項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

27. 前記少なくとも一方の電極に、遷移金属を含有する炭素系電極を用いる、請求の範囲第26項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

28. 前記遷移金属を、鉄、希土類元素、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、白金、またはこれらの合金とする、請求の範囲第26項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

29. 直流又は交流電源を用いて前記アーク放電を行ない、前記反応室の内面もしくは同室内にセットした容器内に前記水素吸蔵用炭素質材料を生成させる、請求の範囲第26項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

30. 前記炭素系電極を陽極とし、直流電源を用いて前記アーク放電を行ない、陰極上に前記水素吸蔵用炭素質材料を生成させる、請求の範囲第26項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

31. 前記アーク放電により遷移金属を含む水素吸蔵用炭素質材料を生成したのち、この水素吸蔵用炭素質材料の少なくともその表面に、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属を担持させる、請求の範囲第26項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

32. 前記水素吸蔵用炭素質材料中の前記担持用金属の含有量を10重量%以下とする、請求の範囲第31項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

33. 前記金属を白金又は白金系合金とする、請求の範囲第31項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

34. 前記水素吸蔵用炭素質材料と電子供与体とを混合又は結合する、請求の範囲第20項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

35. 前記電子供与体としてフッ素又はアミン系分子を用いる、請求の範囲第34項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

36. 常温以上の温度領域で水素の貯蔵が可能である、水素吸蔵用

炭素質材料を生成する、請求の範囲第20項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法

37. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は前記正極が、水素をプロトンの状態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料を含む、電池。

38. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第37項記載の電池。

39. 空気電池として構成された、請求の範囲第37項記載の電池。

40. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、水素をプロトンの状態で貯蔵する水素吸蔵用炭素質材料を含む水素吸蔵部を配置し、ここから水素を前記負極に供給するように構成した、燃料電池。

41. 水素吸蔵状態における直流抵抗が、水素未吸蔵状態における直流抵抗に比して50%以上低抵抗化されるか、或いは、水素吸蔵状態における複素抵抗成分中の実数部分が、水素未吸蔵状態の複素抵抗成分中の実数部分に比して、50%以上低抵抗化される、水素吸蔵用材料。

42. 前記低抵抗化の比が1桁以上である、請求の範囲第41項記載の水素吸蔵用材料。

43. 前記50%以上の低抵抗化比の変化が、1重量%以上の水素吸蔵量に相当する、請求の範囲第41項記載の水素吸蔵用材料。

44. 炭素質から構成される、請求の範囲第41項記載の水素吸蔵用材料。

45. 前記水素がプロトンの形で吸蔵される、請求の範囲第41項記載の水素吸蔵用材料。

46. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び/又は前記正極の材料が、水素吸蔵状態における直流抵抗が、水素未吸蔵状態における直流抵抗に比して50%以上低抵抗化されるか、或いは、水素吸蔵状態における複素抵抗成分中の実数部分が、水素未吸蔵状態の複素抵抗成分中の実数部分に比して、50%以上低抵抗化される、水素吸蔵用材料を用いる電池。

47. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第46項記載の電池。

48. 空気電池として構成された、請求の範囲第46項記載の電池。

49. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、水素吸蔵能のある材料を含む水素吸蔵部を配置し、ここから水素を前記負極に供給するように構成し、前記材料として水素吸蔵状態における直流抵抗が、水素吸蔵状態における直流抵抗に比して50%以上低抵抗化されるか、或いは、水素吸蔵状態における複素抵抗成分中の実数部分が、水素未吸蔵状態の複素抵抗成分中の実数部分に比して、50%以上低抵抗化される、水素吸蔵用材料を用いる燃料電池。

50. 水素吸蔵可能な材料に、プラスの電圧を印加し、水素を含むガス雰囲気下で、処理することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

51. 前記水素吸蔵可能な材料が炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第50項記載の水素吸蔵材料の製造方法。

52. 前記炭素質材料が、表面積が大きく、構造的に曲率を有する炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第51項記載の水素吸蔵材料の製造方法。

53. 前記炭素質材料が、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンおよびカーボンファイバーよりなる群から選ばれる炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第52項記載の水素吸蔵材料の製造方法。

54. プラスの電圧が印加された水素吸蔵可能な材料が、水素を含むガス雰囲気下で、処理されたことを特徴とする水素吸蔵材料。

55. 前記水素吸蔵可能な材料が炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第54項記載の水素吸蔵材料。

56. 前記炭素質材料が、表面積が大きく、構造的に曲率を有する炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第55項記載の水素吸蔵材料。

57. 前記炭素質材料が、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンおよびカーボンファイバーよりなる群から選ばれる炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第56項記載の水素吸蔵材料。

58. 水素吸蔵材料に、第一のプラスの電圧を印加することによって、水素の放出を停止させ、前記第一のプラスの電圧よりも低い第二のプラスの電圧を印加することによって、水素を放出させることを特徴とする水素吸蔵材料の水素吸蔵放出制御方法。

59. 前記水素吸蔵材料が炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第58項記載の水素吸蔵放出制御方法。

60. 前記炭素質材料が、表面積が大きく、構造的に曲率を有する炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第58

項記載の水素吸蔵放出制御方法。

61. 前記炭素質材料が、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンおよびカーボンファイバーよりなる群から選ばれる炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第60項記載の水素吸蔵放出制御方法。

62. 水素吸蔵材料を収容可能なチャンバと、前記水素吸蔵材料にプラスの電圧を印加可能な電圧源と、前記電圧源を制御可能なコントローラとを備えたことを特徴とする水素吸蔵放出システム。

63. 前記チャンバが耐圧容器によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第62項記載の水素吸蔵放出システム。

64. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極および／または前記正極が、プラスの電圧を印加した水素吸蔵可能な材料を、水素を含むガス雰囲気下で、処理した水素吸蔵材料を含んだことを特徴とする電池。

65. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、水素吸蔵材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えた燃料電池であって、前記水素供給部が、前記水素吸蔵材料に、プラスの電圧を印加可能な電圧印加手段を備えたことを特徴とする燃料電池。

66. 前記水素供給部が、前記水素吸蔵材料を収容するチャンバと、前記水素吸蔵材料にプラスの電圧を印加可能な電圧源と、前記電圧源を制御可能なコントローラとを備えたことを特徴とする請求の範囲第65項記載の燃料電池。

67. 前記チャンバが耐圧容器によって構成されたことを特徴とす

る請求の範囲第66項記載の燃料電池。

68. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、水素吸蔵材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えた燃料電池の前記水素吸蔵材料に印加されるプラスの電圧を制御することを特徴とする燃料電池の水素放出制御方法。

69. 前記水素吸蔵可能な材料が炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第68項記載の燃料電池の水素放出制御方法。

70. 前記炭素質材料が、表面積が大きく、構造的に曲率を有する炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第69項記載の燃料電池の水素放出制御方法。

71. 前記炭素質材料が、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオンおよびカーボンファイバーよりなる群から選ばれる炭素質材料によって構成されたことを特徴とする請求の範囲第70項記載の燃料電池の水素放出制御方法。

72. フラーレン分子の単体またはその混合物の重合体からなる焼成体を主成分とする、水素吸蔵用炭素質材料。

73. 前記フラーレン分子が C_n （但し、 n は球状構造を形成する20以上の偶数である。）で表され、このフラーレン分子が600～2000℃での焼成により重合体化されている、請求の範囲第72項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

74. 前記フラーレン分子の単体が C_{60} フラーレン又は C_{70} フラーレンであり、前記フラーレン分子の混合物が C_{60} フラーレンと C_{70}

又はそれ以上の高次フラーレンとを含む、請求の範囲第 7 3 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

7 5 . 前記フラーレン分子の単体又はその混合物が、前記焼成時に、炭素のオーダリングを促進する金属又はその化合物を含有したまま焼成されている、請求の範囲第 7 2 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

7 6 . 前記オーダリング用の金属又はその化合物が、金属、金属酸化物又は金属配位化合物である、請求の範囲第 7 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

7 7 . 前記オーダリング用の金属が、遷移金属又はランタノイド金属である、請求の範囲第 7 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

7 8 . 前記遷移金属が鉄、ニッケル又はバナジウムである、請求の範囲第 7 7 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

7 9 . 前記焼成体の表面に、水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へと分離する触媒能を有する金属からなる触媒微粒子又は膜が担持されている、請求の範囲第 7 2 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

8 0 . 前記焼成体が、焼成時に炭素のオーダリングを促進する金属又はその化合物とともにフラーレン分子の単体又はその混合物を焼成したものである、請求の範囲第 7 2 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

8 1 . 前記触媒の微粒子が平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子である、請求の範囲第 7 9 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

8 2 . 前記触媒の微粒子の含有量が 1 0 重量 % 以下である、請求の範囲第 7 9 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

8 3 . 前記焼成体に担持される前記触媒金属が、白金又はパラジウ

ムの微粒子であり、前記合金の触媒粒子が白金系の微粒子である、請求の範囲第79項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

84. 前記焼成体に対する前記触媒金属の担持方法が、金属錯体を含む溶液を用いた化学担持法である、請求の範囲第79項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

85. 前記焼成体に対する前記触媒金属の担持方法が、白金を含む電極を用いたアーク放電法である、請求の範囲第79項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

86. フラーレン分子の C_n (但し、 n は球状構造を形成し得る20以上の偶数である)の単体又はその混合物を非酸化性ガス中で焼成して重合体化する、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

87. 前記フラーレン分子の単体を C_{60} フラーレンまたは C_{70} フラーレンとし、前記フラーレン分子の混合物を、 C_{60} フラーレンと C_{70} 又はそれ以上の高次フラーレンとの混合物とする、請求の範囲第86項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

88. 前記非酸化性ガスとして、不活性ガス、窒素ガス又は水素ガスのそれぞれ単独もしくは2種以上の混合ガスを使用する、請求の範囲第86項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

89. 前記非酸化性ガス中に有機化合物のガスを添加混合する、請求の範囲第86項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

90. 前記焼成温度を $600 \sim 2000^\circ\text{C}$ (好ましくは $800 \sim 1300^\circ\text{C}$)とする、請求の範囲第86項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

91. 前記フラーレン分子の単体又は混合物を、炭素のオーダリングを促進する金属又はその化合物とともに焼成する、請求の範囲第

8 6 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 2 . 前記オーダリング用の金属又はその化合物を、金属、金属酸化物または金属配位化合物とする、請求の範囲第 9 1 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 3 . 前記オーダリング用の金属を、遷移金属又はランタノイド金属とする、請求の範囲第 9 2 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 4 . 前記遷移金属を鉄、ニッケル又はバナジウムとする、請求の範囲第 9 3 記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 5 . 前記焼成体の表面に、水素分子を水素原子へ、又は更にプロトンと電子へと分離する触媒能を有する金属からなる、触媒微粒子又は膜を担持させる、請求の範囲第 8 6 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 6 . 前記焼成体が、焼成時に炭素のオーダリングを促進する金属又はその化合物とともにフラーレン分子の単体又はその混合物を焼成したものである、請求の範囲第 9 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 7 . 前記触媒微粒子を平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子とする、請求の範囲第 9 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 8 . 前記触媒の微粒子の含有量を 10 重量%以下とする、請求の範囲第 9 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

9 9 . 前記焼成体に担持させる前記金属の触媒微粒子を、白金又はパラジウムの微粒子とし、前記合金の触媒微粒子を白金系の微粒子とする、請求の範囲第 9 5 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

100. 前記白金又は白金系触媒微粒子を、白金錯体を含む溶液を用いる化学担持法によって、前記焼成体に担持させる、請求の範囲第99項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

101. 前記焼成体の表面に前記触媒金属をスパッタ、化学的手法又は混練りによって担持させる、請求の範囲第95項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

102. 前記焼成体の表面に前記白金粒子又は白金合金粒子を、白金を含む電極を用いたアーク放電法により担持させる、請求の範囲第99項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

103. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は前記正極が、フラーレン分子の単体またはその混合物の重合体からなる焼成体を主成分とする水素吸蔵用炭素質材料を含む、電池。

104. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第103項記載の電池。

105. 空気電池として構成された、請求の範囲第103項記載の電池。

106. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、フラーレン分子の重合体またはその混合物の重合体からなる焼成体を主成分とする水素吸蔵用炭素質材料を含む水素吸蔵部を配置し、ここから水素を前記負極に供給するように構成した、燃料電池。

107. フラーレン分子の単体又はその混合物の電解重合体を主成分とする、水素吸蔵用炭素質材料。

108. 前記電解重合体が、 C_n （但し、 n は幾何学的に球状化合

物を形成し得る整数である。) で表わされるフラーレン分子の環状付加重合体を含む、請求の範囲第 107 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

109. 前記フラーレン分子が C60 フラーレン及び/又は C70 フラーレンである、請求の範囲第 108 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

110. 前記環状付加重合体が、複数の前記フラーレン分子がそのシクロヘキサトリエニル部位に付加した 1, 2-付加結合によって互いに重合してなる $(C_n)_m$ [但し、 n は前述したのと同様であり、 m は任意の自然数である。] で表わされる重合体である、請求の範囲第 108 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

111. 前記電解重合体が、電解液中の支持電解質から供された対イオンを含む、請求の範囲第 107 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

112. 前記対イオンが Li、Be、Na、Mg、Ca、K、Ce、Al、Mn、Fe、Co 等から選ばれる金属イオン又はそのクラスターである、請求の範囲第 111 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

113. 前記電解重合に用いられる非水溶媒が、前記フラーレン分子を溶解する第 1 溶媒と、支持電解質を溶解する第 2 溶媒との混合溶媒である、請求の範囲第 107 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

114. 前記第 1 溶媒が π 電子系を有する極性の低い溶媒であり、前記第 2 溶媒が極性溶媒である、請求の範囲第 113 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

115. 前記第 1 溶媒が、二硫化炭素、トルエン、ベンゼン及びオルトジクロロベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の溶媒であり、前記第 2 溶媒がアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びジメチルアセトアミドからなる群より選

ばれた少なくとも1種の溶媒である、請求の範囲第113項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

116. フラーレン分子の単体又はその混合物を振動させることによって得られた重合体を主成分とする、水素吸蔵用炭素質材料。

117. 前記フラーレン分子の振動が不活性ガス中での機械的震とう法又は超音波照射法により行われる、請求の範囲第116項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

118. 前記重合体が、 C_n （但し、 n は幾何学的に球状化合物を形成し得る整数である。）で表わされるフラーレン分子の環状付加重合体を含む、請求の範囲第116項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

119. 前記フラーレン分子が C_{60} フラーレン及び／又は C_{70} フラーレンである、請求の範囲第118項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

120. 前記環状付加重合体が、複数の前記フラーレン分子がそのシクロヘキサトリエニル部位に付加した1, 2-付加結合によって互いに重合してなる $(C_n)_m$ 〔但し、 n は前述したのと同様であり、 m は任意の自然数である。〕で表わされる重合体である、請求の範囲第118項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

121. 前記フラーレン分子が触媒金属の微粒子の存在下で振動させて重合体化されたものである、請求の範囲第116項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

122. 前記触媒金属の微粒子がLi、Be、Na、Mg、Ca、K、Ce、Al、Mn、Fe、Co等から選ばれる金属からなる、請求の範囲第121項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

123. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は前記正極が、フラーレン分子の単体又はその混

合物の電解重合体、又はフラーレン分子の単体又はその混合物を振動させることによって得られた重合体を主成分とする水素吸蔵用炭素質材料を含む、電池。

1 2 4. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第 1 2 3 項記載の電池。

1 2 5. 空気電池として構成された、請求の範囲第 1 2 3 項記載の電池。

1 2 6. 負極とプロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、フラーレン分子の単体又はその混合物の電解重合体、又はフラーレン分子の単体又はその混合物を振動させることによって得られた重合体を主成分とする水素吸蔵用炭素質材料を含む水素吸蔵部を配置し、ここから水素を前記負極に供給するように構成した燃料電池。

1 2 7. 炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトンと水素結合し得る基を導入してなる炭素質材料誘導体を主成分として含む、水素吸蔵用炭素質材料。

1 2 8. 前記基が、酸素原子、フッ素原子、窒素原子、硫黄原子及び塩素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである、請求の範囲第 1 2 7 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

1 2 9. 前記炭素質材料の炭素原子数の、前記基の数に対する比が、 $(10:1) \sim (1:1)$ である、請求の範囲第 1 2 7 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

1 3 0. 前記炭素質材料が、炭素原子の集合体である炭素クラスターを含む、請求の範囲第 1 2 7 項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

1 3 1. 前記炭素クラスターが、フラーレン分子、フラーレン構造

の少なくとも一部に開放端を持つ構造を有するもの、ダイヤモンド構造を有するもの、若しくはこれらの混合物である、請求の範囲第130項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

132. 前記フラーレン分子が、 C_m ($m=36, 60, 70, 78, 82, 84$ 等)で表される球状炭素クラスター分子である、請求の範囲第130項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

133. 前記炭素質材料がカーボンナノチューブである、請求の範囲第127項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

134. 前記炭素質材料が炭素クラスターが結合したものである、請求の範囲第127項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

135. 炭素を主成分とする炭素質材料を炭素原料とし、この炭素原料を、プロトンと水素結合し得る基を含むガス雰囲気中で焼成するか、或いは前記基を含む液体中に投入して処理することにより、前記炭素原料を構成する炭素原子に前記基を導入することを特徴とする、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

136. 前記基が、酸素原子、フッ素原子、窒素原子、硫黄原子及び塩素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである、請求の範囲第135項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

137. 前記基が硫黄原子を含むものであり、前記液体が発煙硫酸である、請求の範囲第135項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

138. 前記基が窒素原子を含むものであり、前記液体が窒素酸化ガスを通じた液体である、請求の範囲第135項記載の製造方法。

139. 前記炭素質材料の炭素原子数の、前記基の数に対する比を、 $(10:1) \sim (1:1)$ とする、請求の範囲第135項記載の

水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

140. 前記炭素質材料が、炭素原子の集合体である炭素クラスターを含む、請求の範囲第135項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

141. 前記炭素クラスターが、フラーレン分子、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つ構造を有するもの、ダイヤモンド構造を有するもの、若しくはこれらの混合物である、請求の範囲第140項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

142. 前記フラーレン分子が、 C_m ($m=36$ 、 60 、 70 、 78 、 82 、 84 等)で表される球状炭素クラスター分子である、請求の範囲第141項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

143. 前記炭素質材料がカーボンナノチューブである、請求の範囲第135項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

144. 前記炭素質材料が炭素クラスターが結合したものである、請求の範囲第135項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

145. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は正極が、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトンと水素結合し得る基が導入されている炭素質材料誘導体を主成分として含む、電池。

146. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第145項記載の電池。

147. 空気電池として構成された、請求の範囲第145項記載の電池。

148. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これ

にプロトンと水素結合し得る基が導入されている炭素質材料誘導体をを含む水素吸蔵部を有し、前記水素吸蔵部に吸蔵された水素を放出して前記負極に供給するように構成した、燃料電池。

149. 構造中に屈曲部を有する炭素質材料からなる、水素吸蔵用炭素質材料。

150. 遷移金属、その酸化物及びその炭化物からなる群より選ばれた触媒の表面に、炭素含有化合物の熱分解により生成された前記炭素質材料が被着されてなる、請求の範囲第149項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

151. 前記炭素質材料が、遷移金属、その酸化物及びその炭化物からなる群より選ばれた触媒の表面に炭素含有化合物の熱分解により生成されたものである、請求の範囲第149項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

152. 前記炭素質材料がグラファイトからなり、前記遷移金属が、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1つを含むものである、請求の範囲第150項又は第151項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

153. 遷移金属、その酸化物及びその炭化物からなる群より選ばれた触媒上で炭素含有化合物を熱分解することにより、前記触媒の表面に炭素質材料を生成する、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

154. 前記触媒の表面に、構造中に屈曲部を有する前記炭素質材料を生成する、請求の範囲第153項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

155. 前記遷移金属として、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1つを含むものを用い、前記炭素質材料

としてグラファイトを生成する、請求の範囲第 1 5 3 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 5 6. 熱分解させる前記炭素含有化合物として、炭素及び水素を含有する化合物を用いる、請求の範囲第 1 5 3 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 5 7. 前記炭素含有化合物の熱分解温度を 9 0 0 °C ~ 1 3 0 0 °C とする、請求の範囲第 1 5 3 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 5 8. 前記炭素含有化合物を気体状態でキャリアガスに随伴させたまま加熱分解する、請求の範囲第 1 5 3 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 5 9. 前記キャリアガスに還元性ガスを添加、混合する、請求の範囲第 1 5 8 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 6 0. 前記熱分解により生成した前記炭素質材料を、前記触媒と複合化する、請求の範囲第 1 5 7 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 6 1. 前記熱分解により生成した前記炭素質材料から前記触媒を除去する、請求の範囲第 1 6 0 項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

1 6 2. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は正極が、構造中に屈曲部を有する炭素質材料を含む、電池。

1 6 3. アルカリ蓄電池として構成されてなる、請求の範囲第 1 6 2 項記載の電池。

1 6 4. 空気電池として構成されてなる、請求の範囲第 1 6 2 項記

載の電池。

165. 負極とプロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、構造中に屈曲部を有する炭素質材料を含む水素吸蔵部を有し、前記水素吸蔵部に吸蔵された水素を放出して前記負極に供給するように構成した、燃料電池。

166. 水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を炭素質材料に担持させた、水素吸蔵用炭素質材料。

167. 前記金属微粒子が平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子である、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

168. 前記炭素質材料中の前記金属微粒子の含有量が10重量%以下である、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

169. 前記金属微粒子が白金又は白金系の合金の微粒子である、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

170. 前記炭素質材料に対する前記金属微粒子の担持方法が、白金錯体を含む溶液を用いた化学担持法である、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

171. 前記炭素質材料に対する前記金属微粒子の担持方法が、白金を含む電極を用いたアーク放電法である、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

172. 前記炭素質材料がフラーレン分子の単体又はその混合物、又はフラーレン分子のプラズマ重合体を含む、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

173. 前記フラーレン分子が C_n (但し、 n は球状構造を形成し得る20以上の偶数である。) で表わされる、請求の範囲第172

項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

174. 前記フラーレン分子の単体がC60フラーレン又はC70フラーレンであり、前記フラーレン分子の混合物がC60フラーレンとC70又はそれ以上の高次フラーレンとを含む、請求の範囲第172項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

175. 前記炭素質材料にカーボンナノチューブが含有される、請求の範囲第166項記載の水素吸蔵用炭素質材料。

176. 水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有するプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を、炭素質材料の少なくとも表面に接触させてこの表面に担持させる、水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

177. 前記金属微粒子を平均粒径1 μ m以下の微粒子とする、請求の範囲第176項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

178. 前記金属微粒子の含有量を10重量%以下とする、請求の範囲第176項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

179. 前記金属微粒子を白金又は白金系の合金の微粒子とする、請求の範囲第176項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

180. 白金錯体を含む溶液を用いる化学担持法によって、前記白金又は白金系の微粒子を前記炭素質材料に担持させる、請求の範囲第179項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

181. 白金を含む電極を用いるアーク放電法により、前記白金又は白金系の微粒子を前記炭素質材料に担持させる、請求の範囲第179項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

182. 前記炭素質材料をフラーレン分子の単体又はその混合物、又はフラーレン分子のプラズマ重合体とする、請求の範囲第176

項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

183. 前記フラーレン分子が C_n (但し、 n は球状構造を形成し得る20以上の偶数である。) で表わされる、請求の範囲第182項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

184. 前記フラーレン分子の単体が C_{60} フラーレン又は C_{70} フラーレンであり、前記フラーレン混合物が C_{60} フラーレンと C_{70} フラーレン又はそれ以上の高次フラーレンとを含む、請求の範囲第182項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

185. 前記炭素質材料にカーボンナノチューブが含有させる、請求の範囲第176項記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

186. 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極及び／又は前記正極が、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を担持した炭素質材料より構成されている、電池。

187. アルカリ蓄電池として構成された、請求の範囲第186項記載の電池。

188. 空気電池として構成された、請求の範囲第186項記載の電池。

189. 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造からなる燃料電池であって、水素分子を水素原子へ、あるいは更にプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属の微粒子を炭素質材料に担持させた水素吸蔵部を有し、ここで吸蔵された水素を前記負極に供給するように構成した燃料電池。

1/75

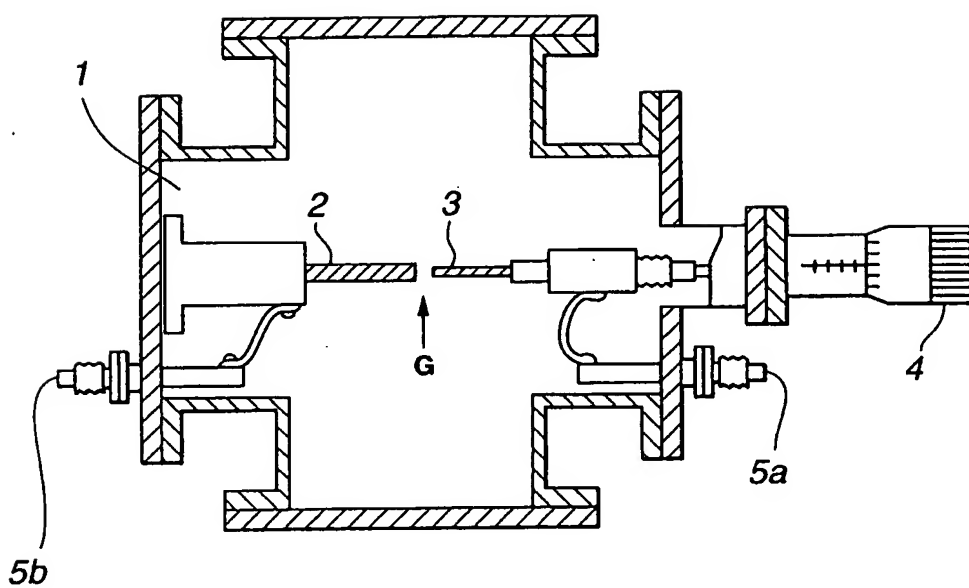


FIG.1

2/75

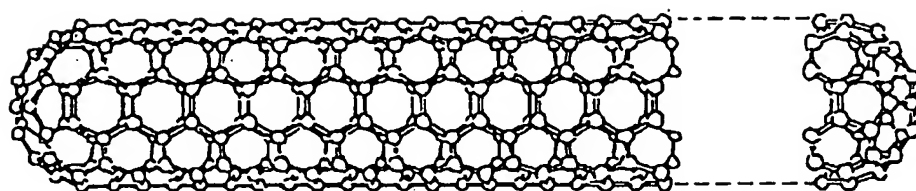


FIG.2A

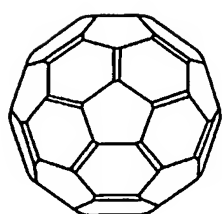


FIG.2B

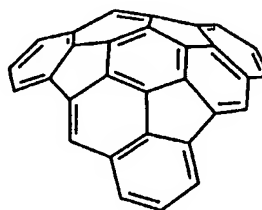
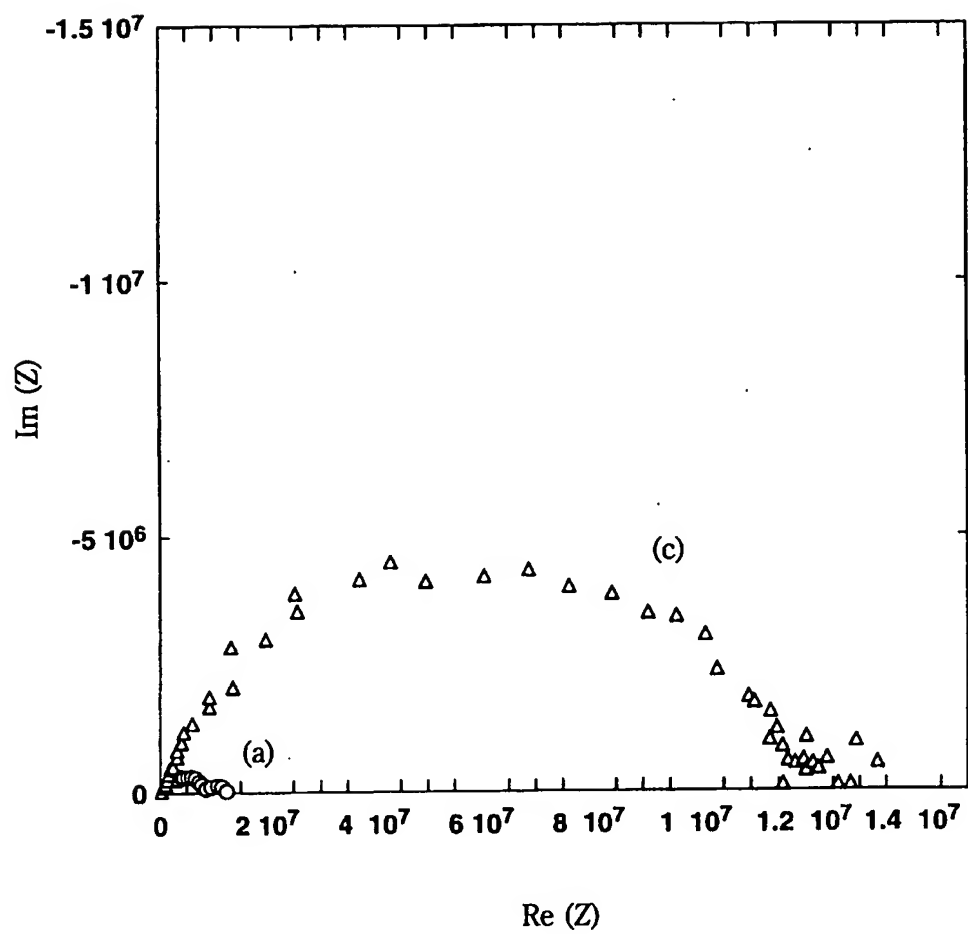


FIG.2C

3/75

**FIG.3**

4/75

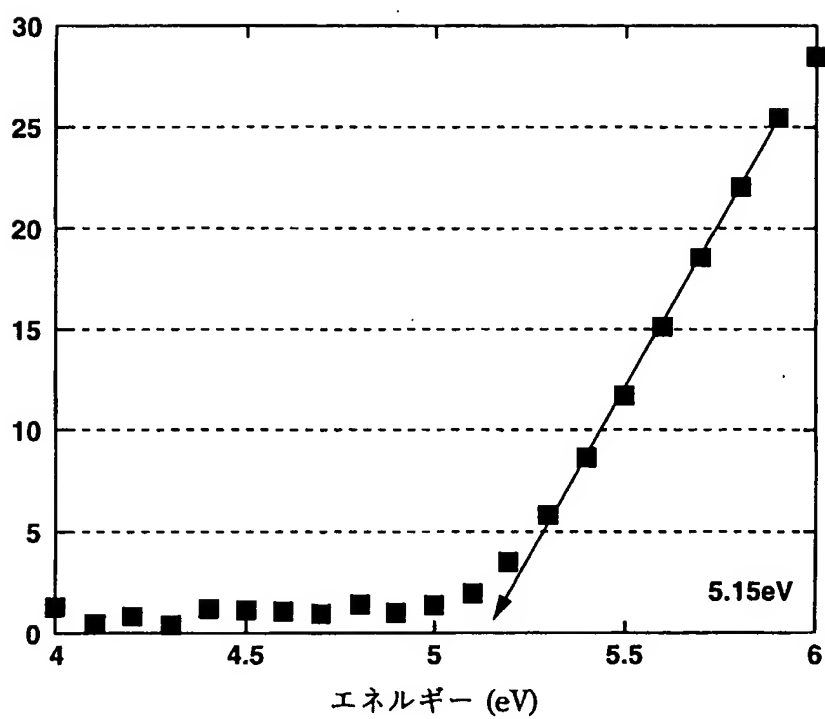


FIG.4

5/75

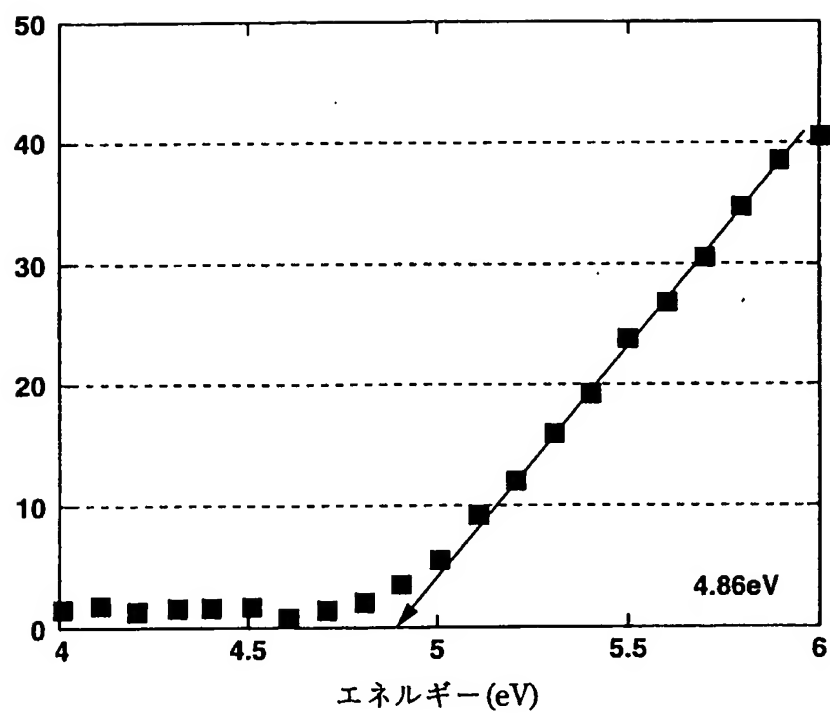


FIG.5

6/75

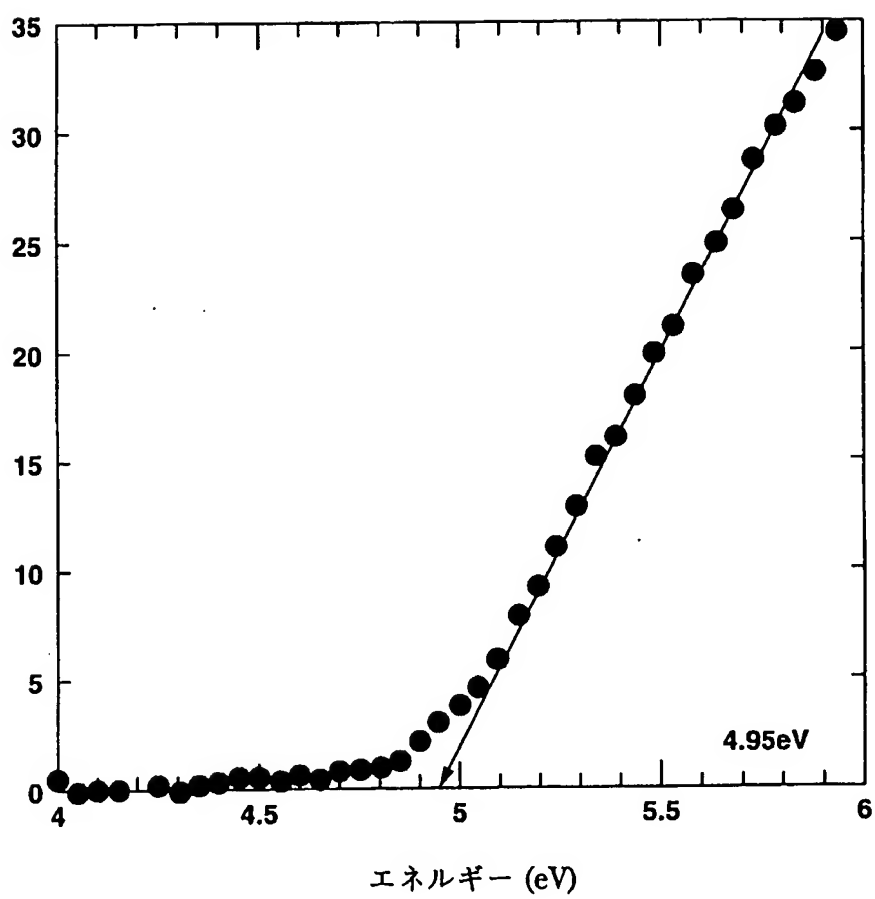


FIG.6

7/75

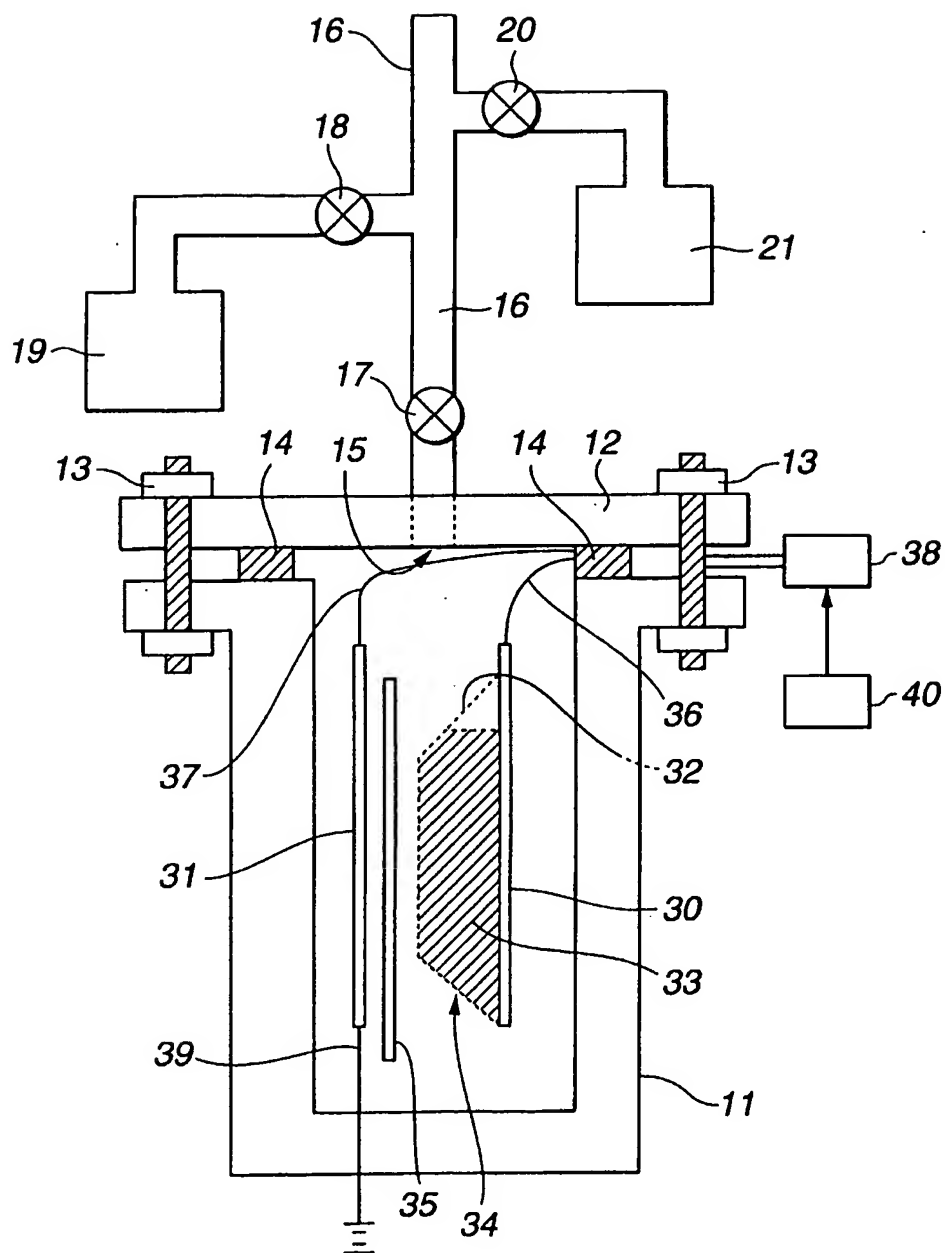


FIG.7

8/75

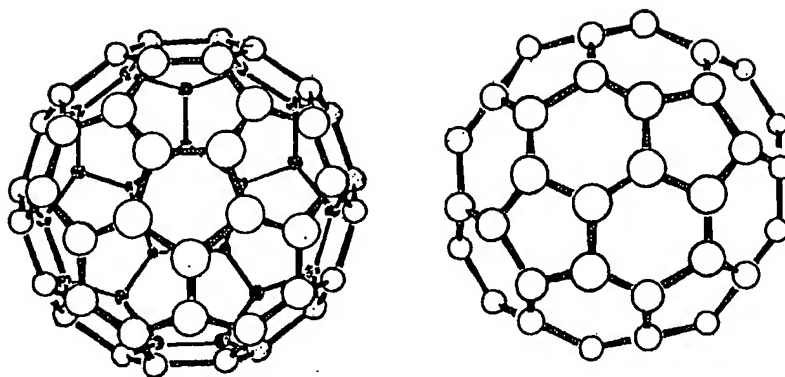


FIG.8

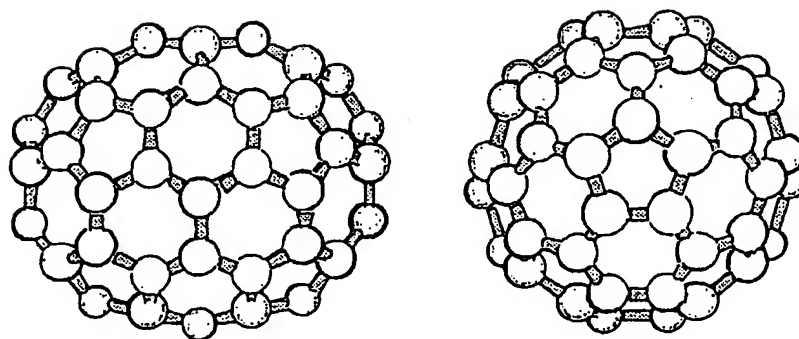


FIG.9

9/75

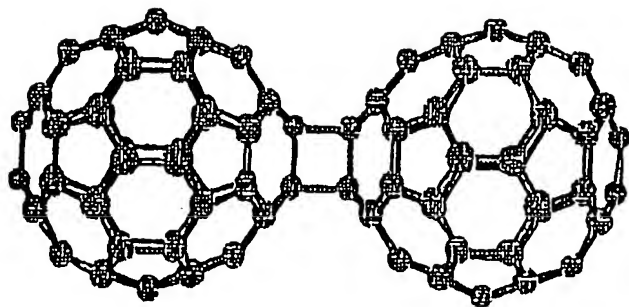


FIG.10A

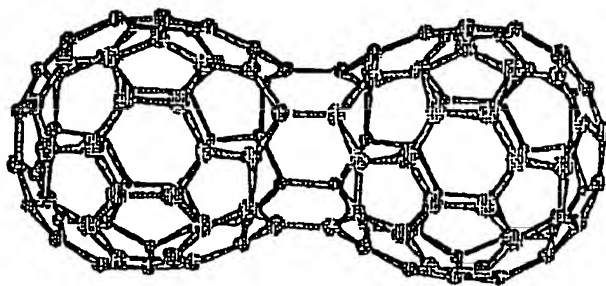


FIG.10B

10/75

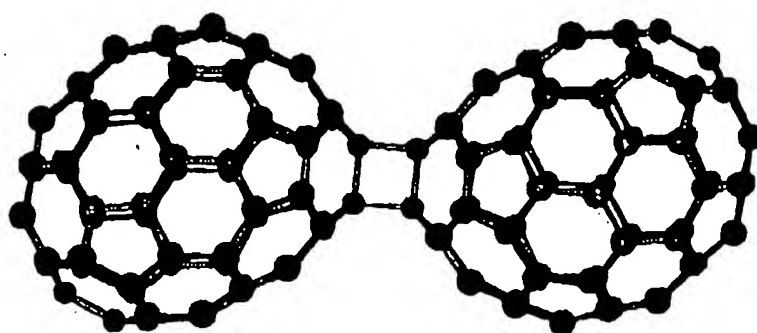


FIG.11

11/75

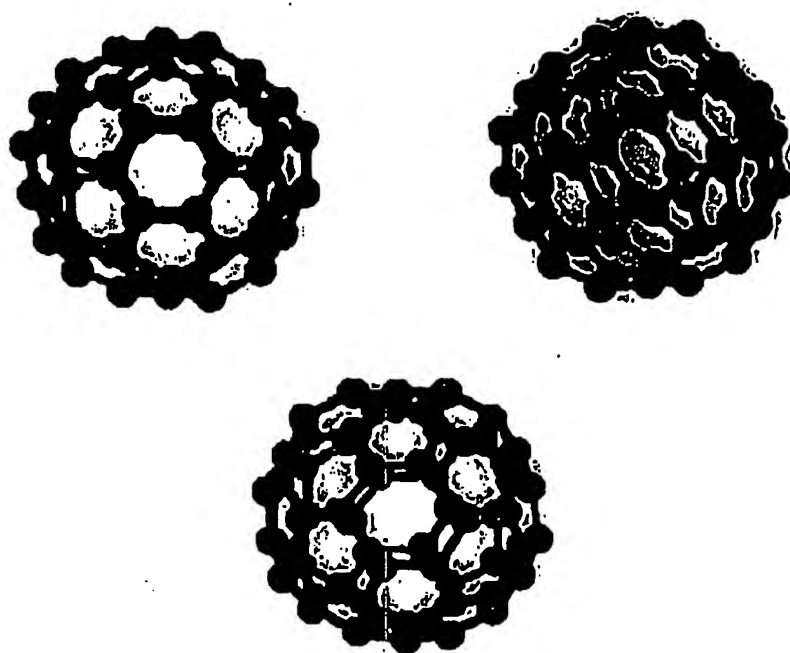


FIG.12

12/75

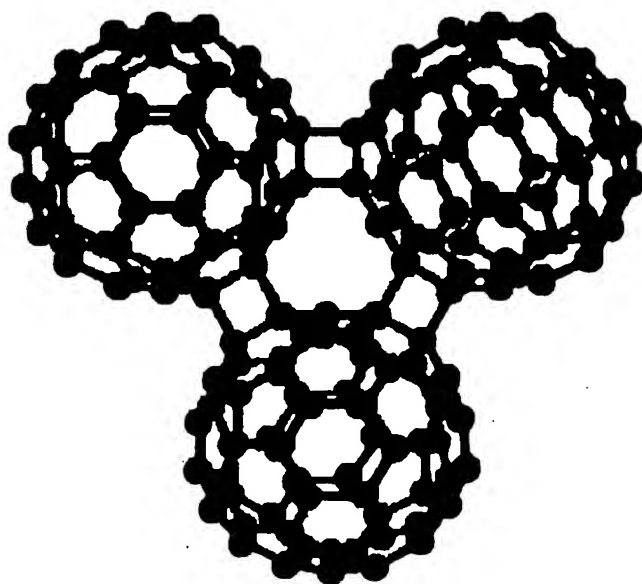


FIG.13

13/75

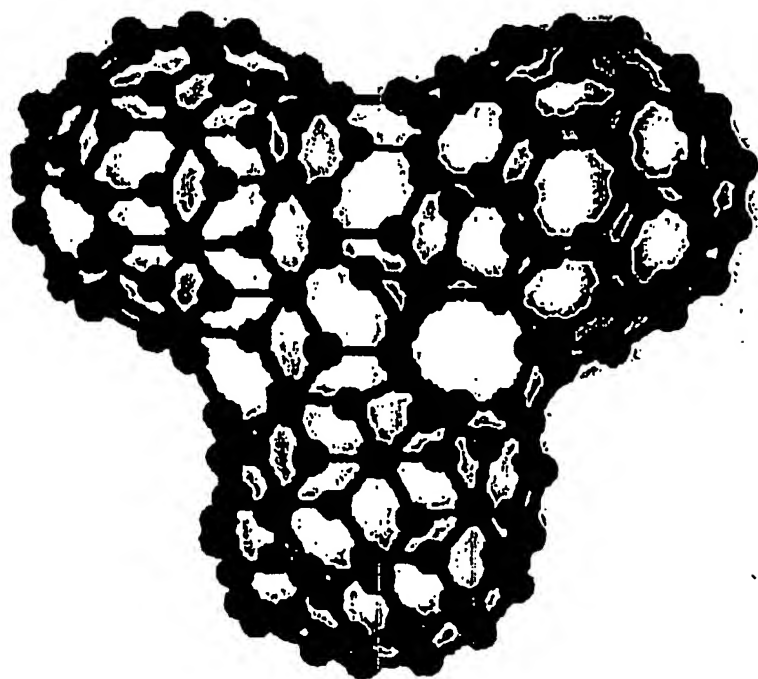


FIG.14

14/75

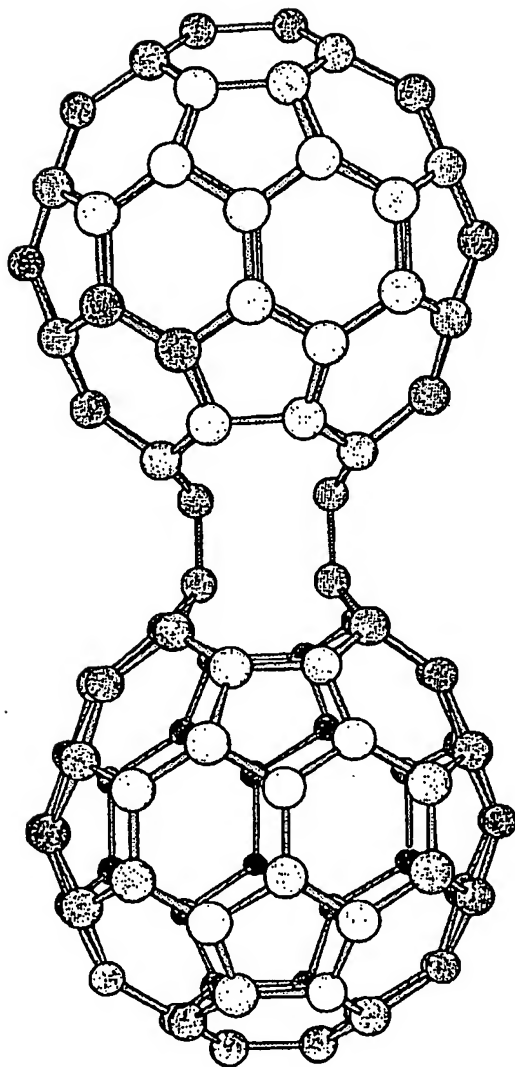


FIG.15

15/75

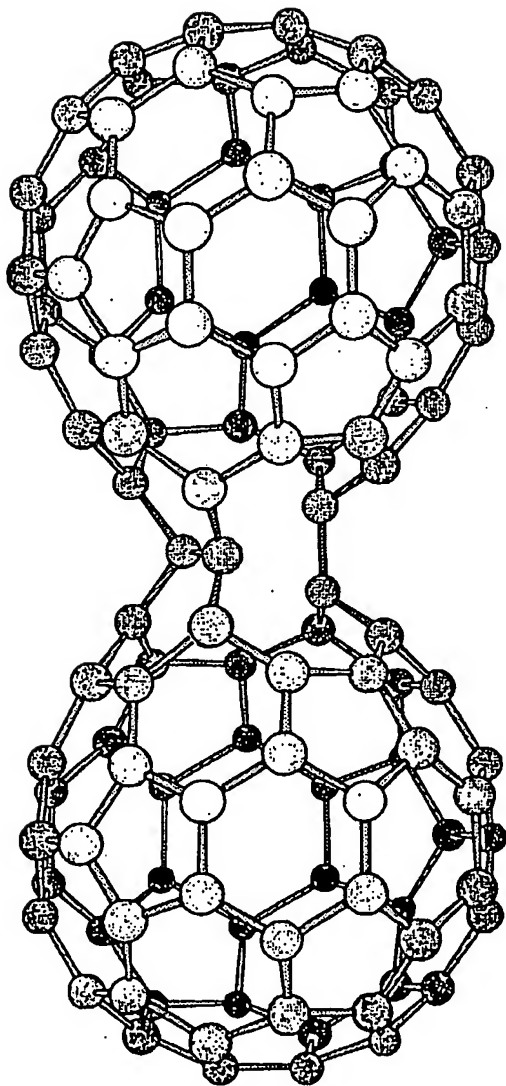


FIG.16

16/75

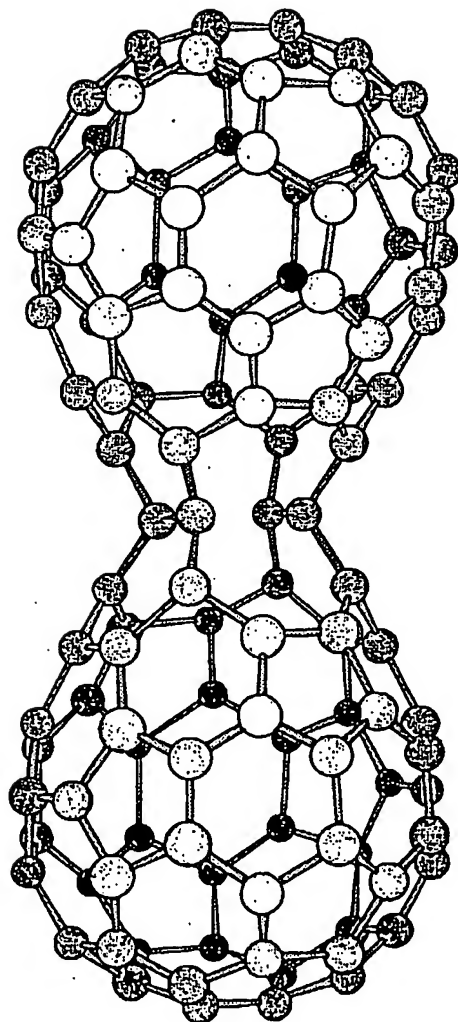


FIG.17

17/75

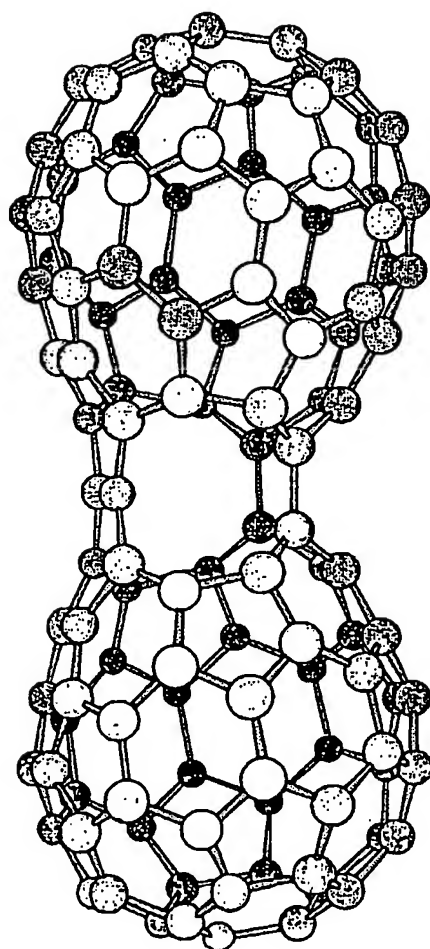


FIG.18

18/75

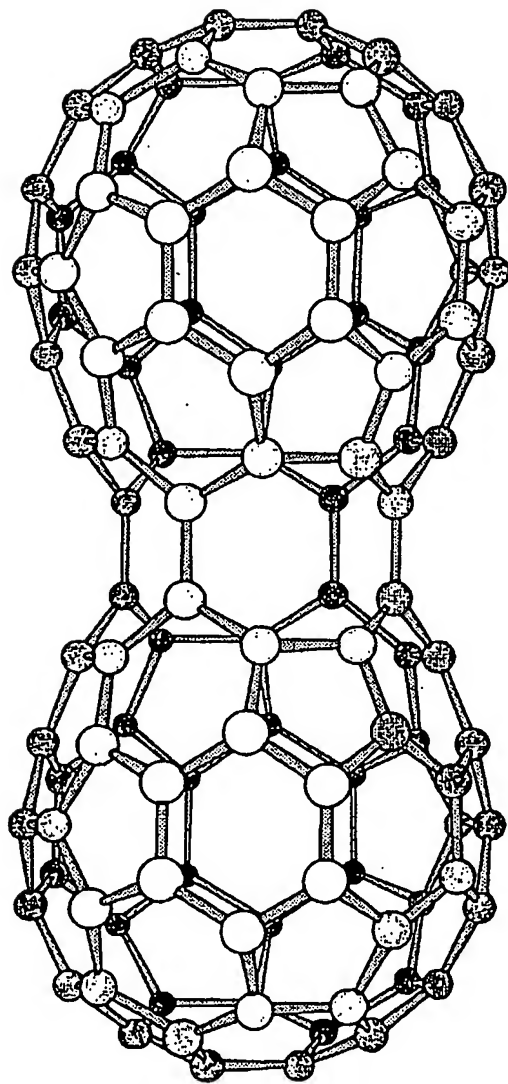


FIG.19

19/75

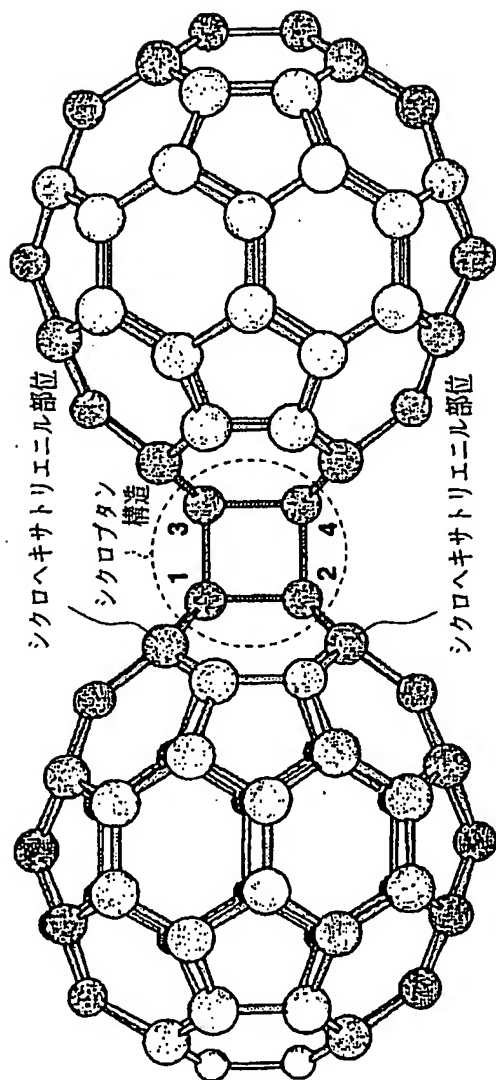


FIG.20

20/75

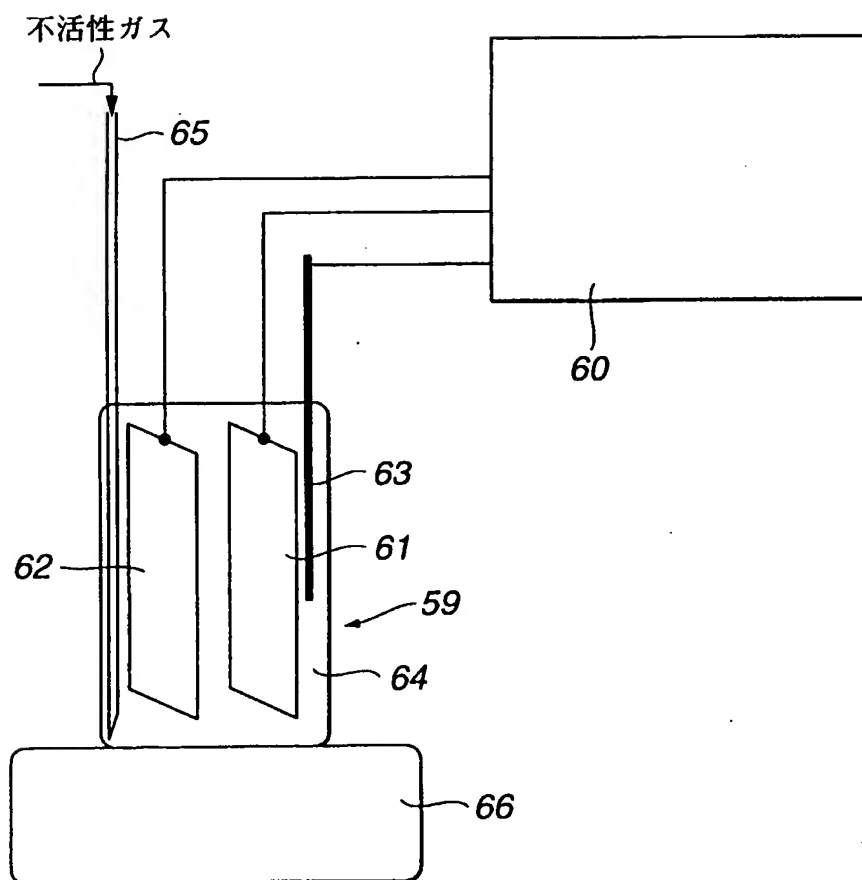


FIG.21

21/75

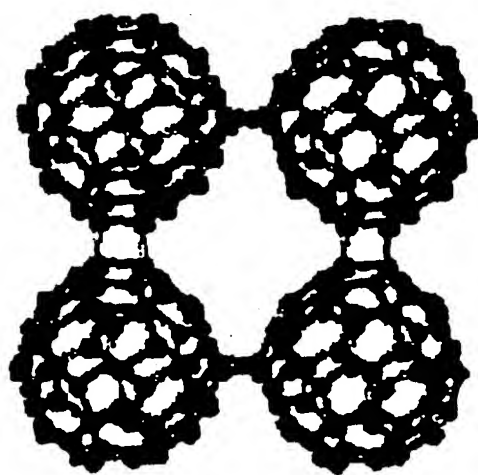


FIG.22

22/75

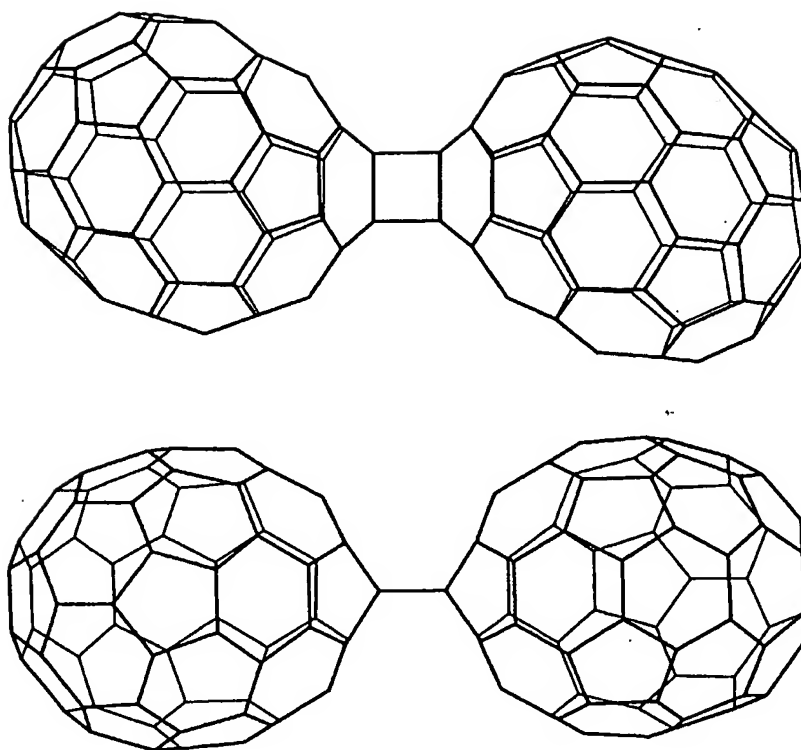


FIG.23

23/75

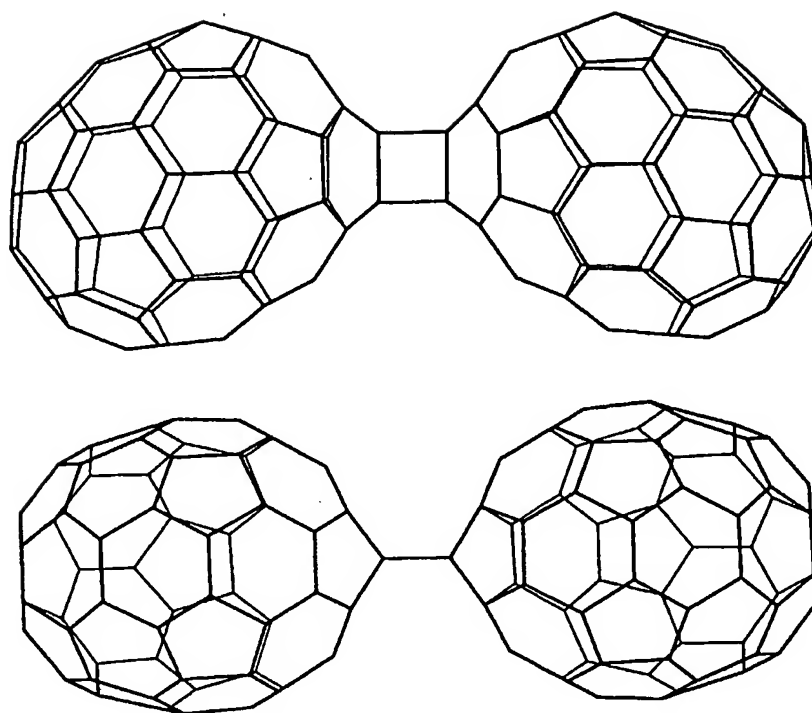


FIG.24

24/75

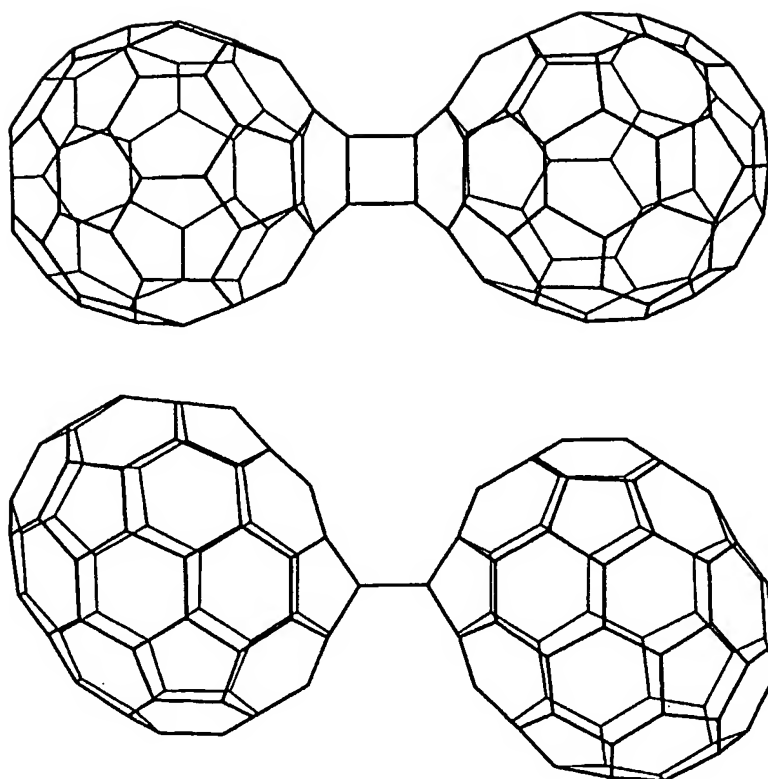


FIG.25

25/75

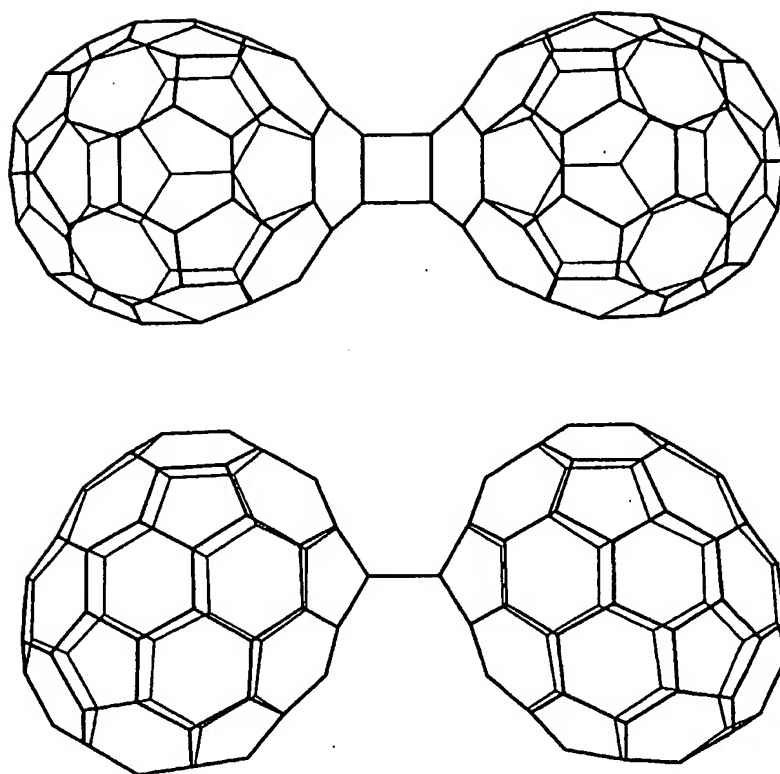


FIG.26

26/75

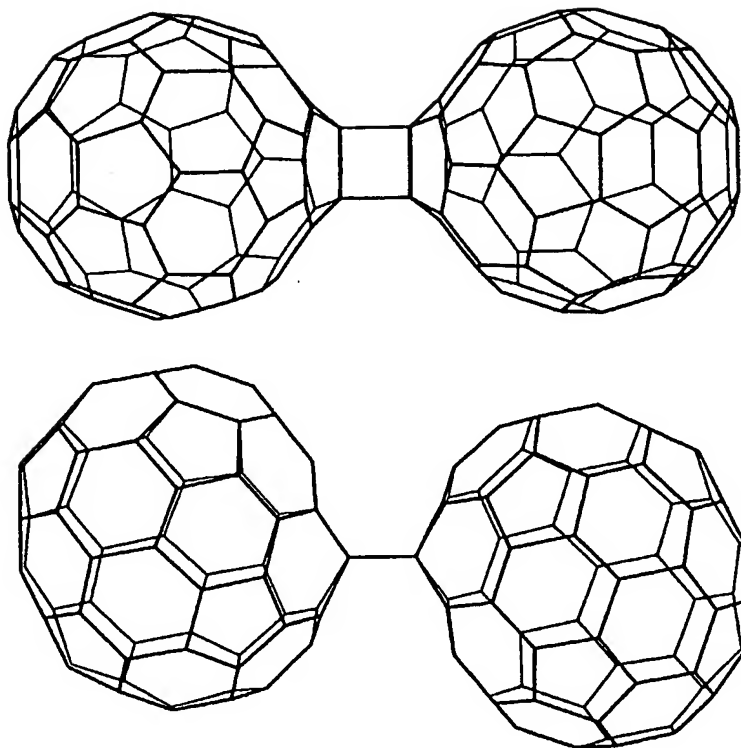


FIG.27

27/75

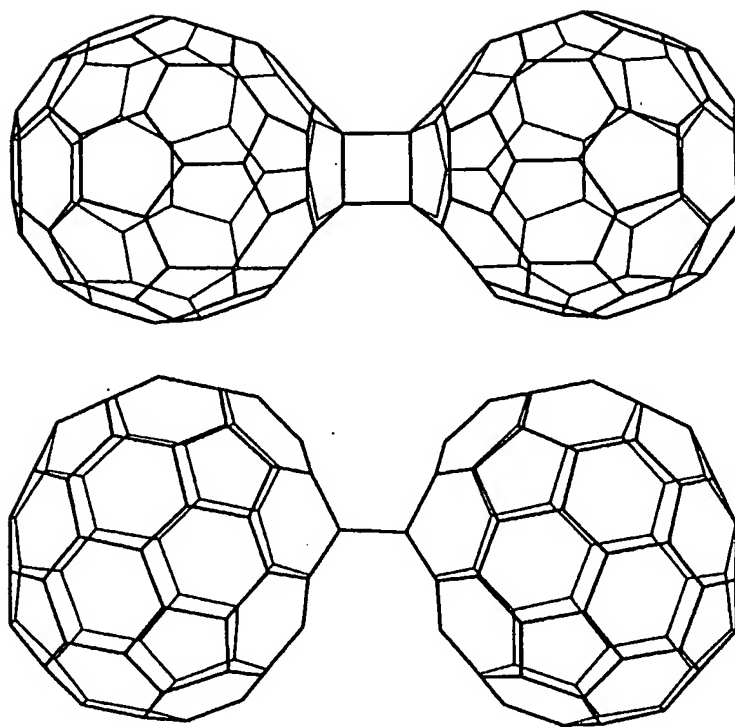


FIG.28

28/75

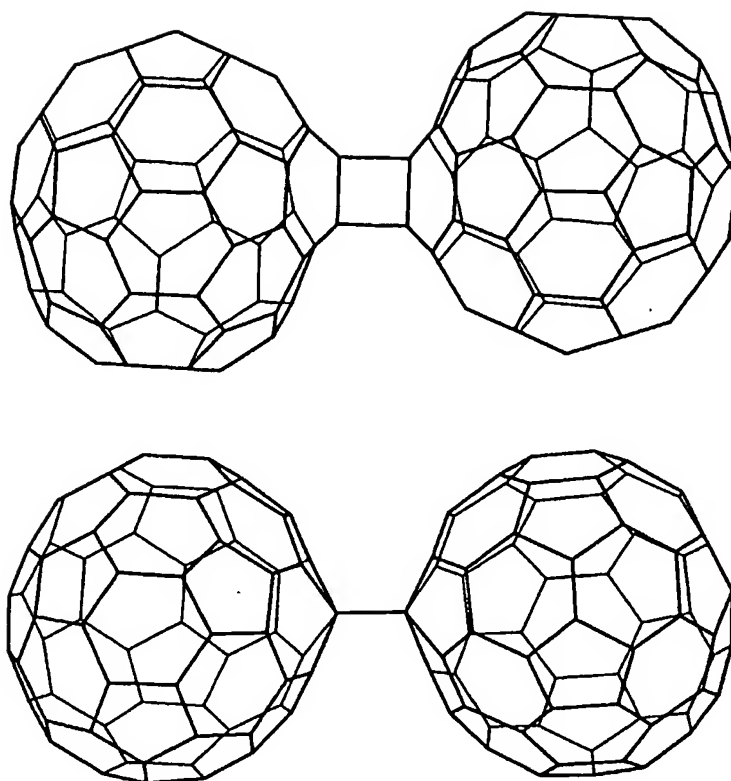


FIG.29

29/75

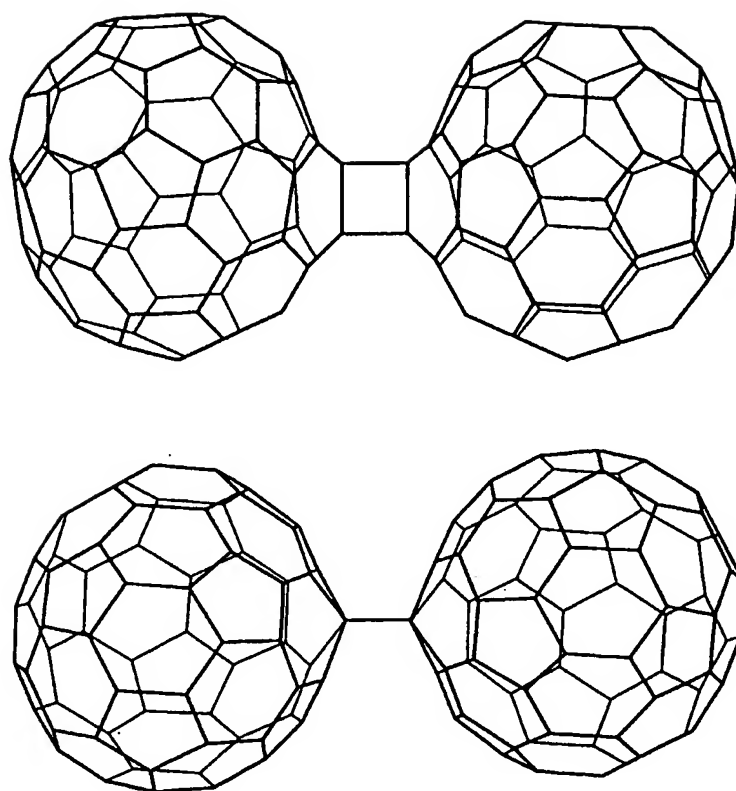


FIG.30

30/75

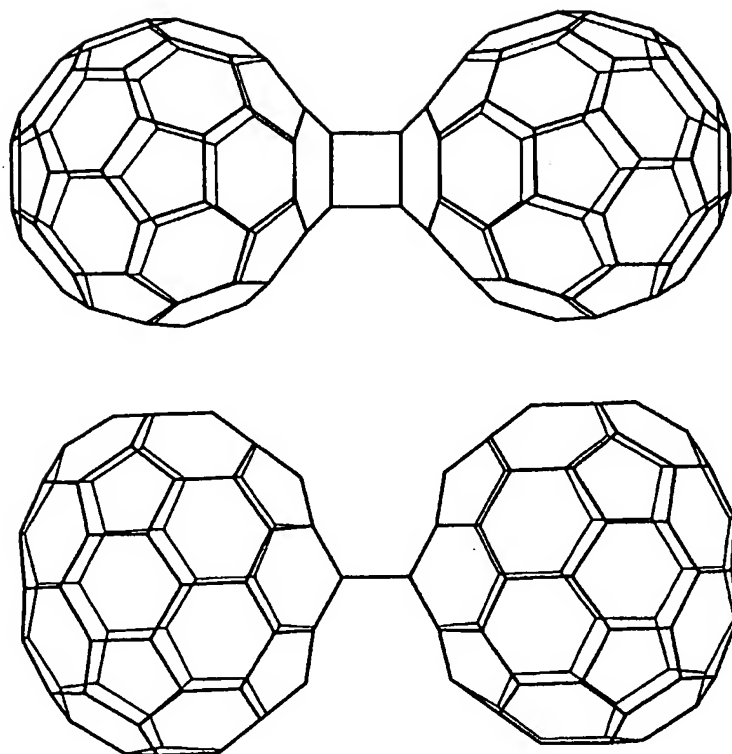


FIG.31

31/75

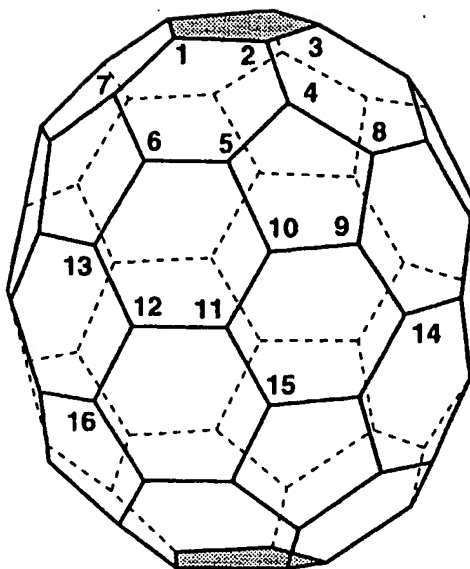


FIG.32

32/75

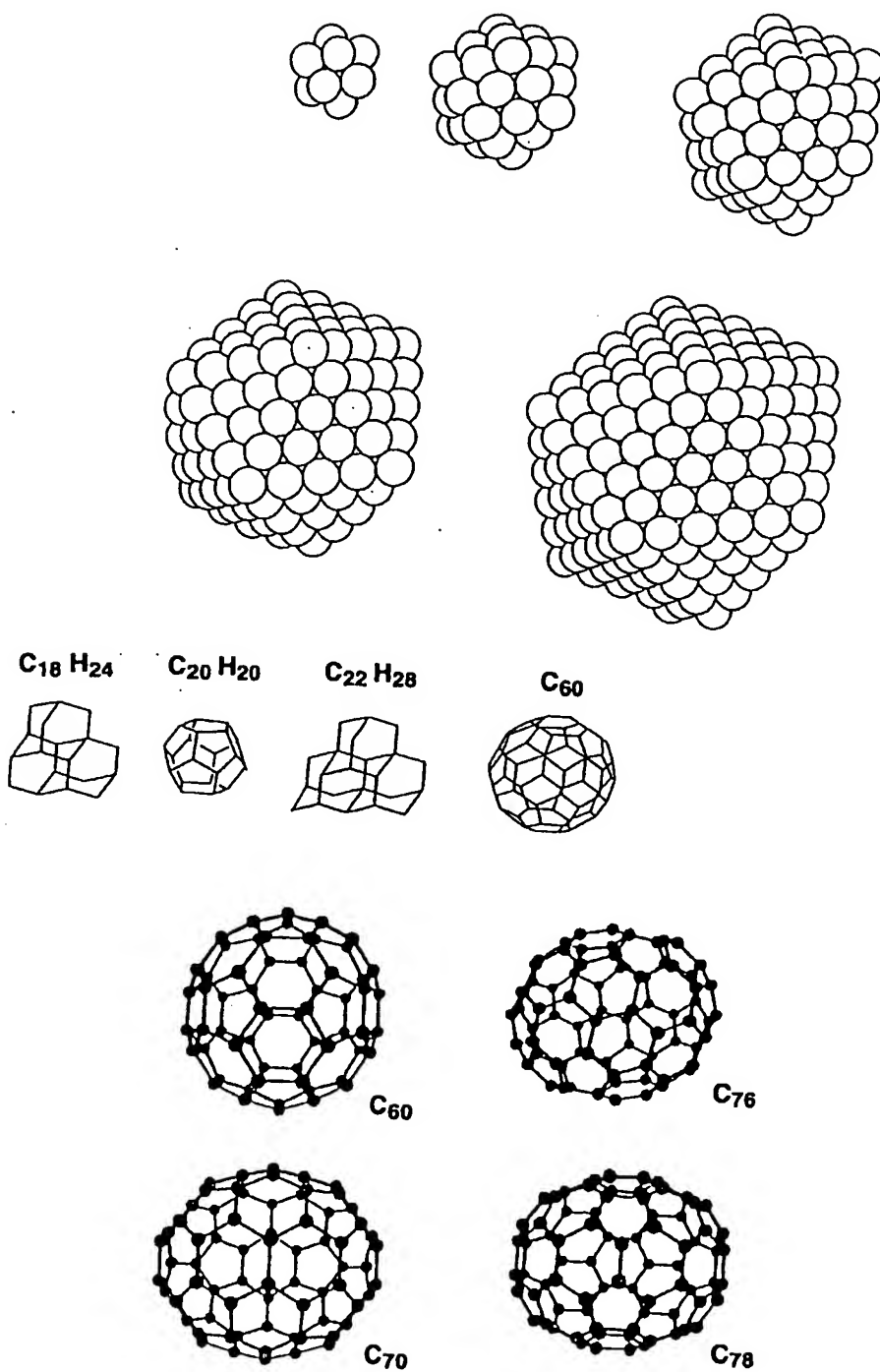


FIG.33

33/75

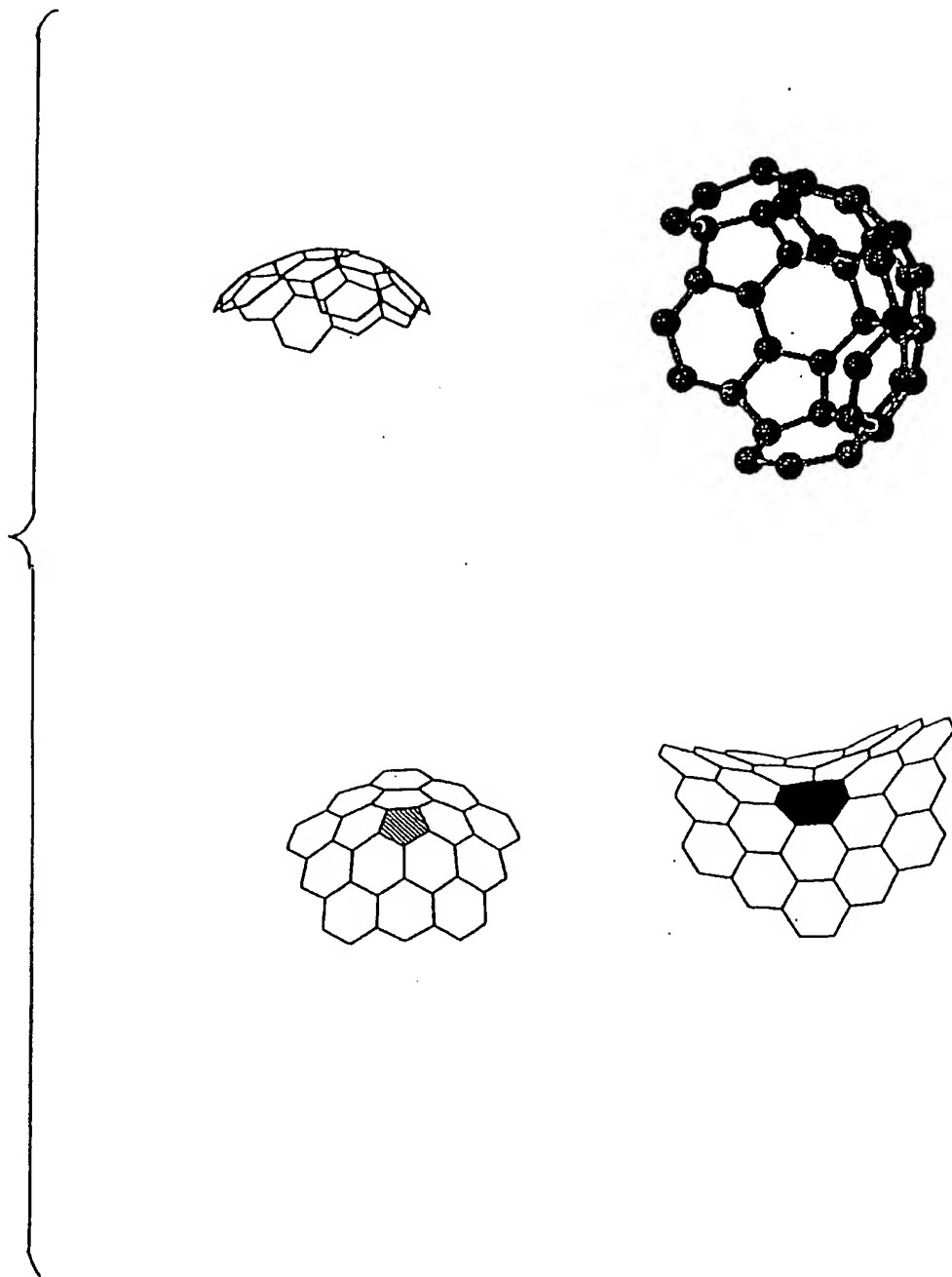


FIG.34

34/75

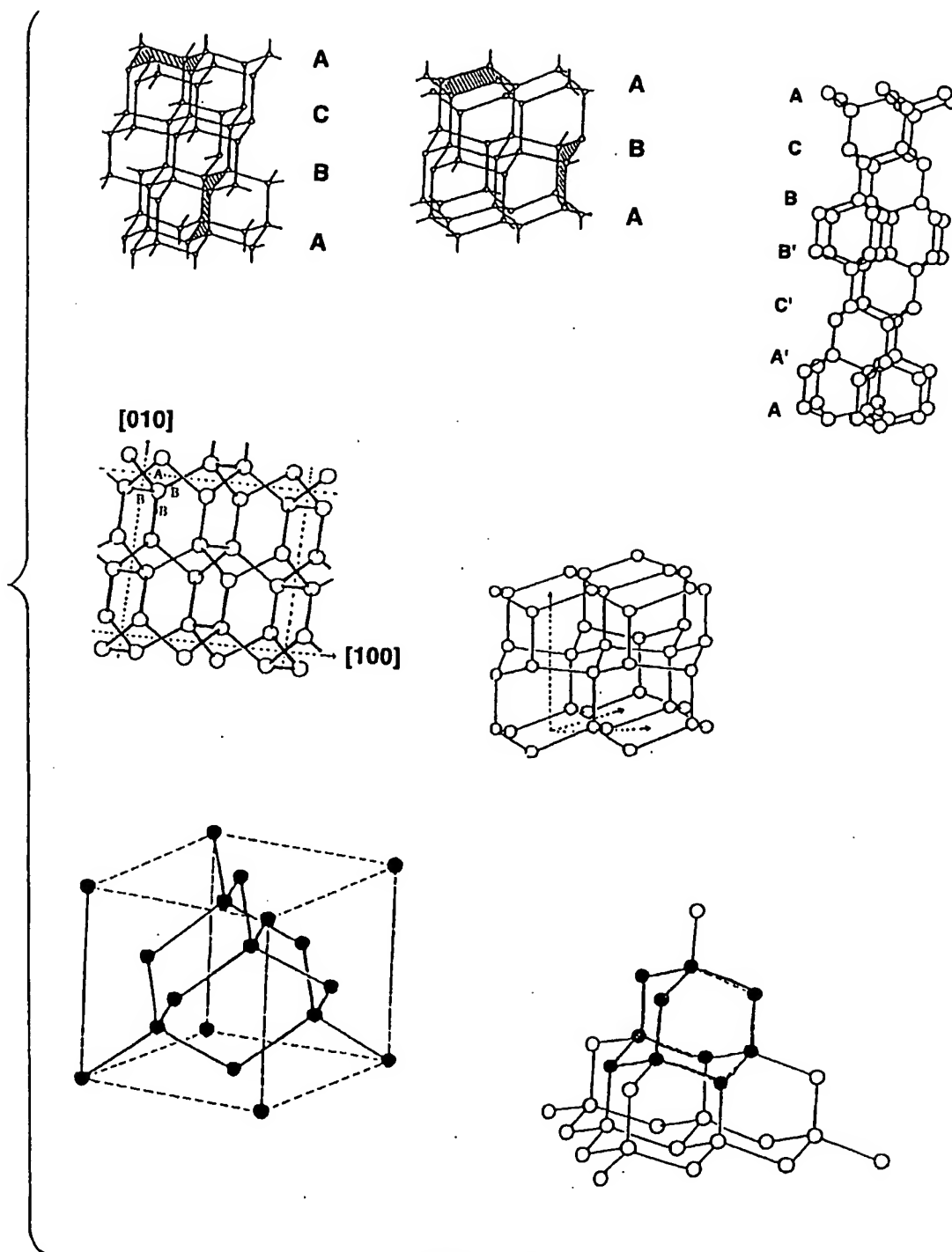


FIG.35

35/75

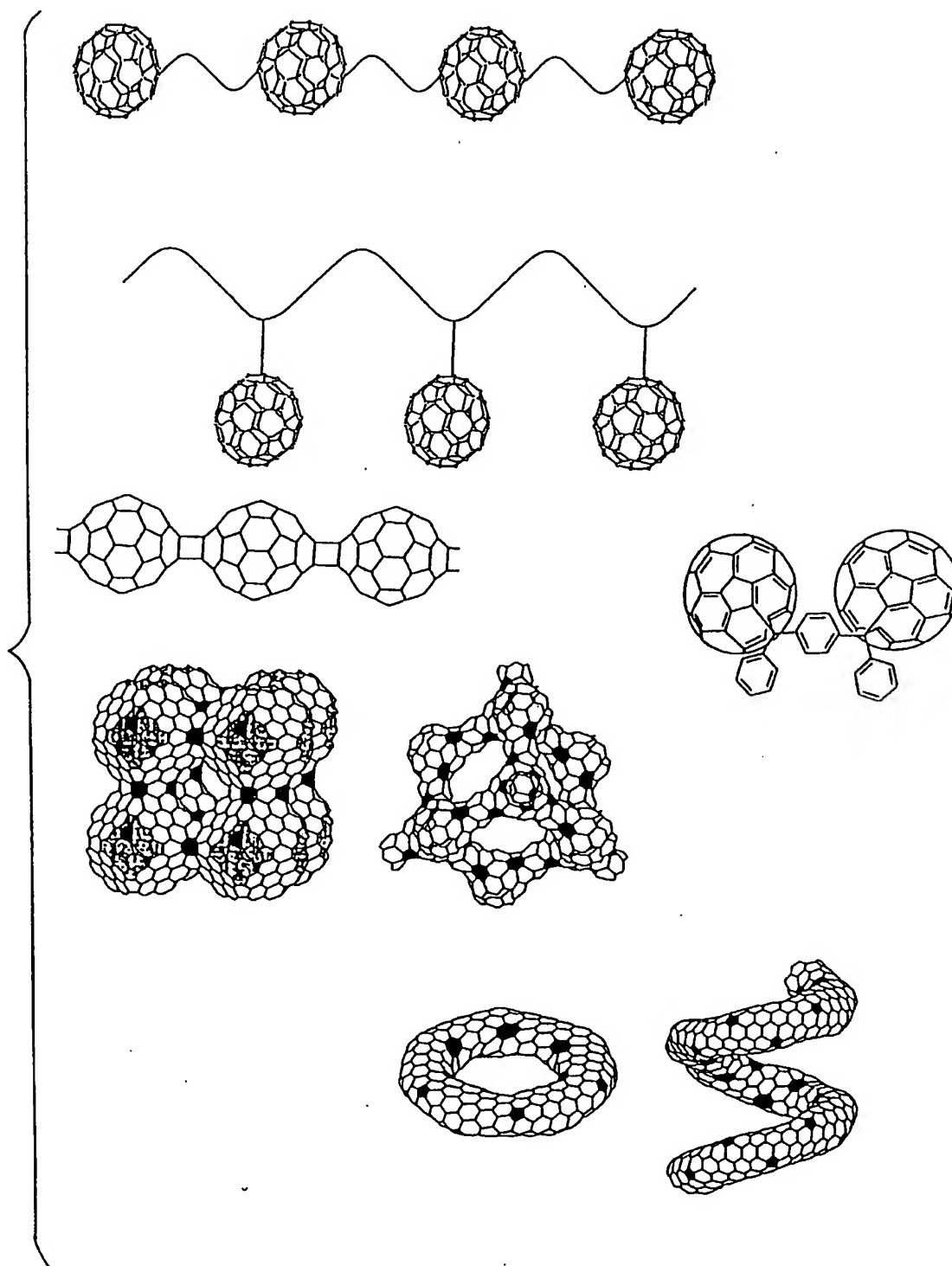
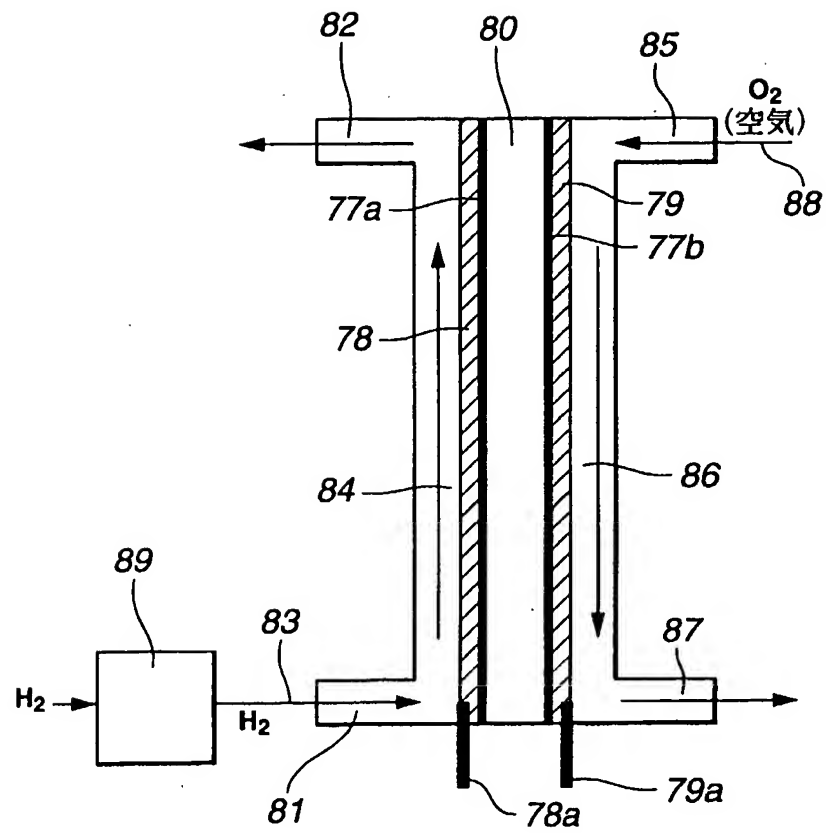


FIG.36

36/75



37/75

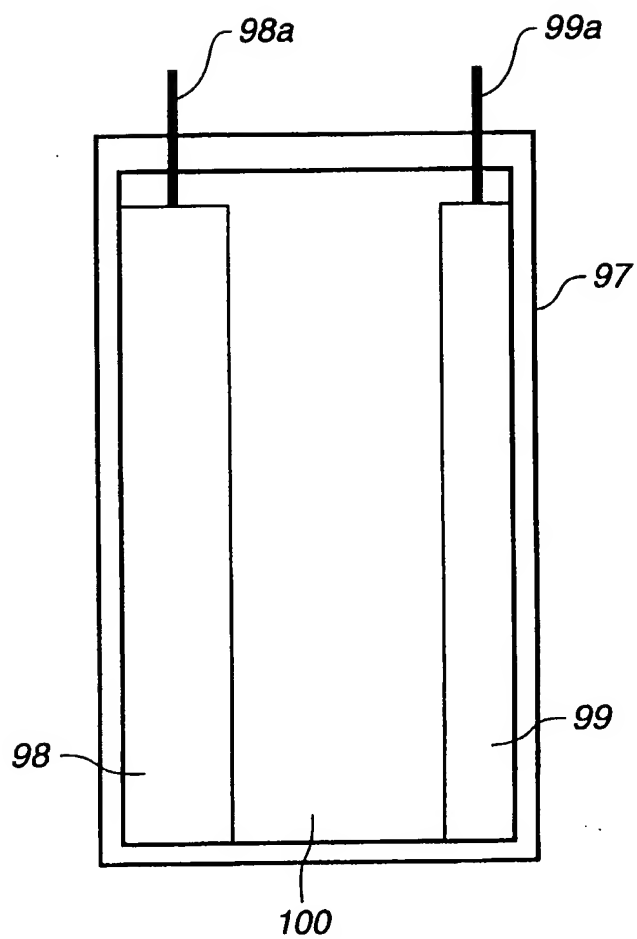


FIG.38

38/75

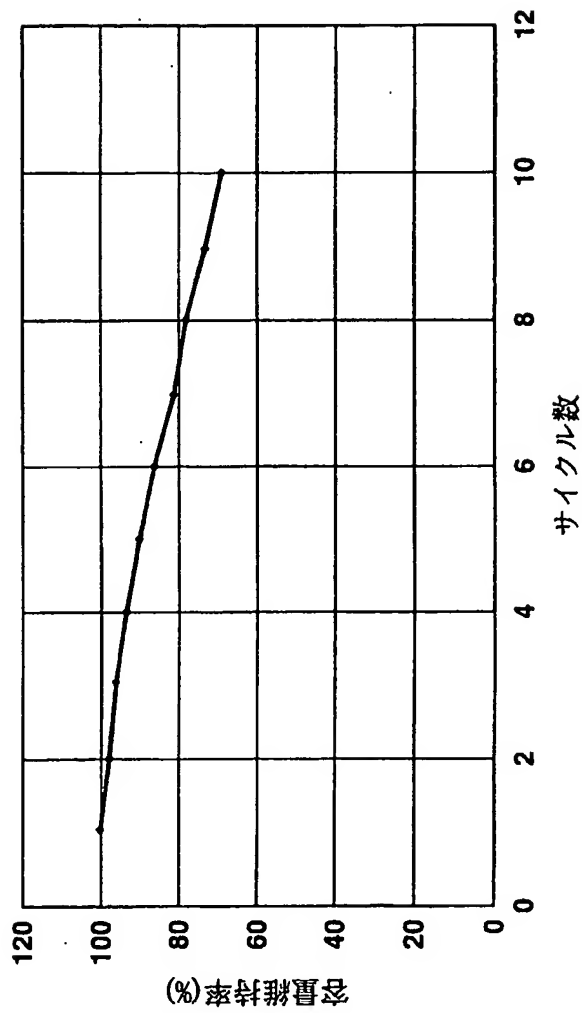


FIG.39

39/75

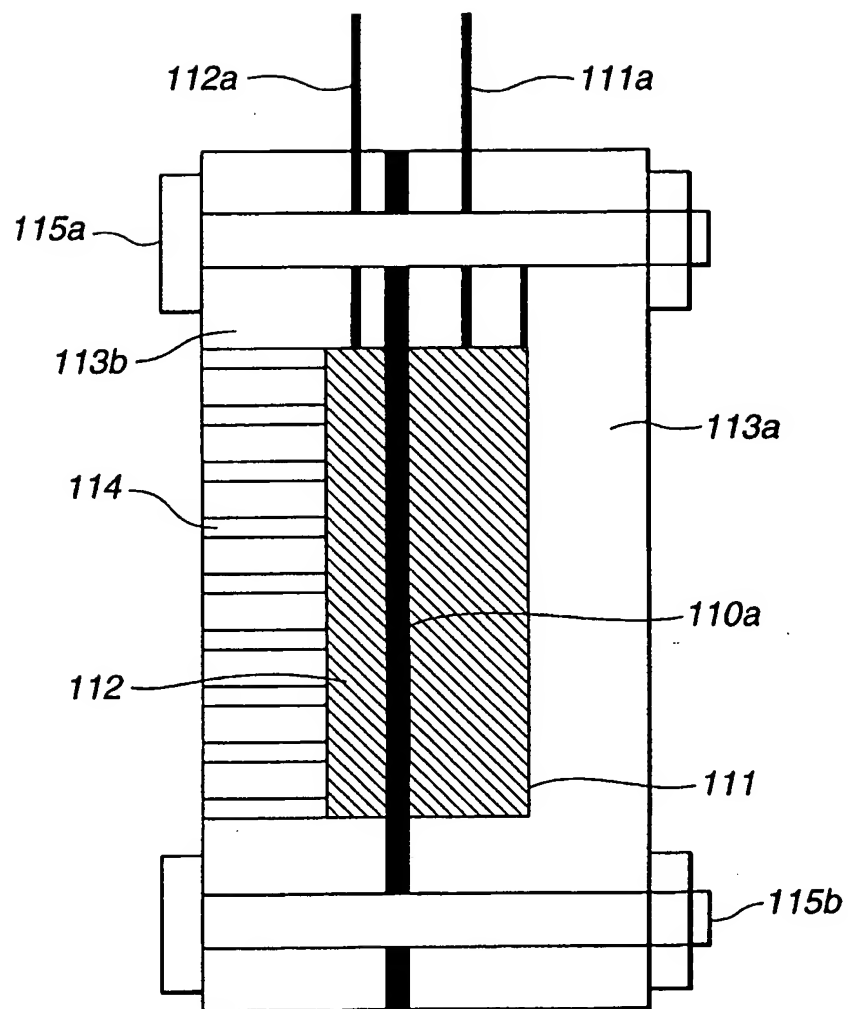


FIG.40

40/75

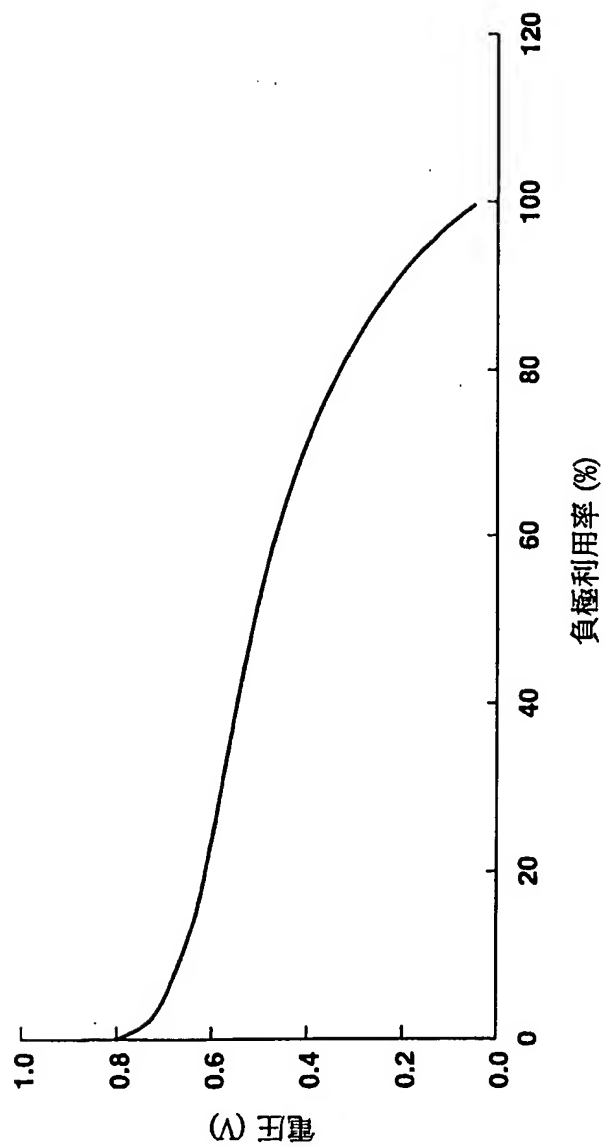


FIG.41

41/75

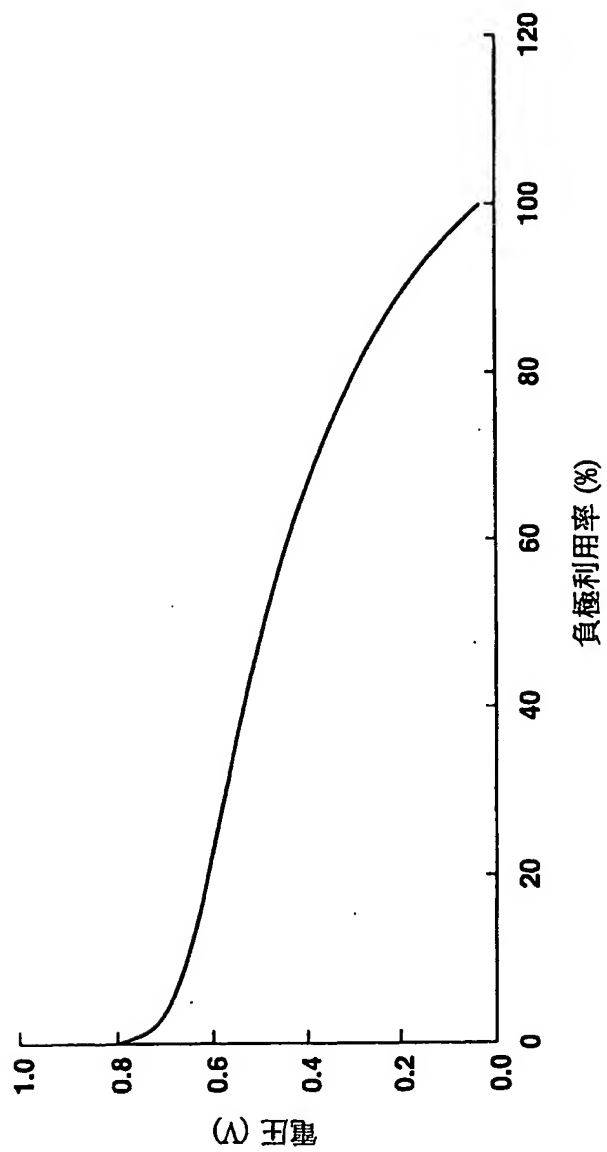


FIG.42

42/75

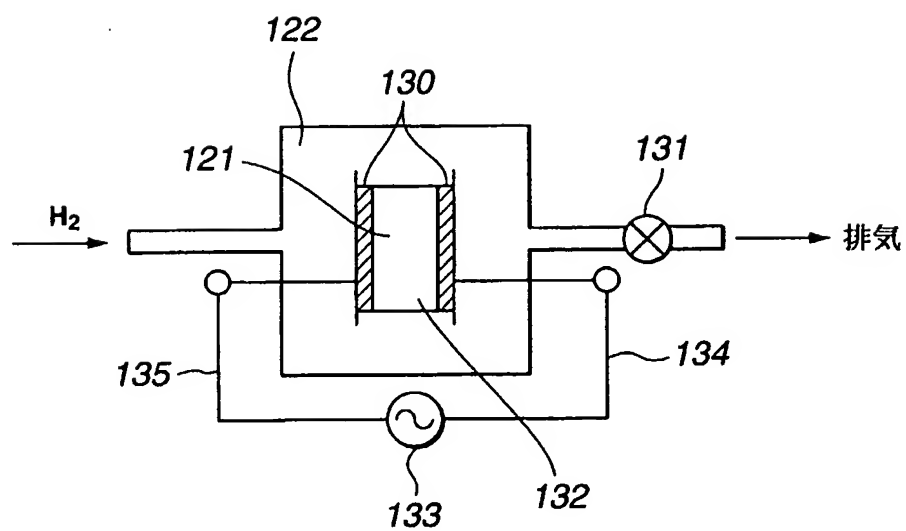
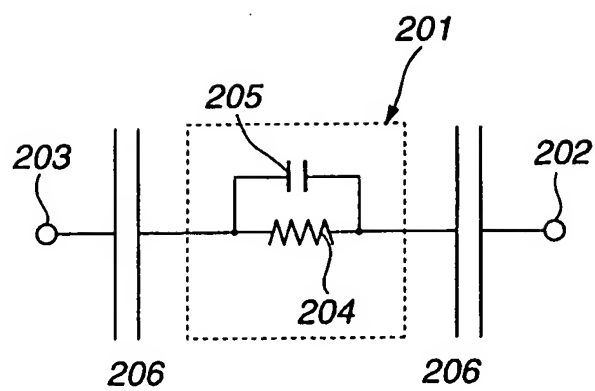
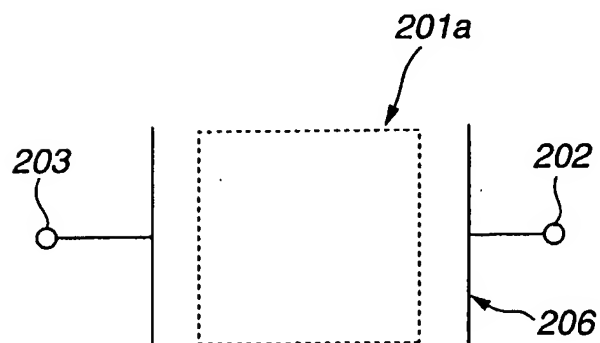


FIG.43

43/75

**FIG.44A****FIG.44B**

44/75

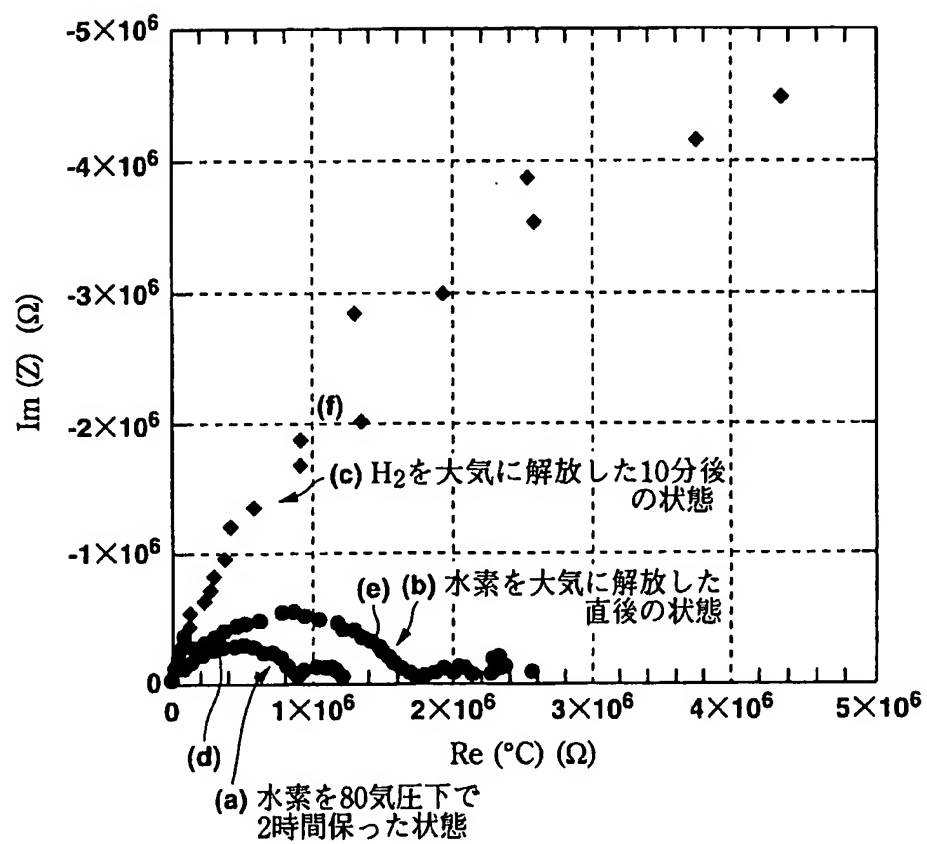


FIG.45

45/75

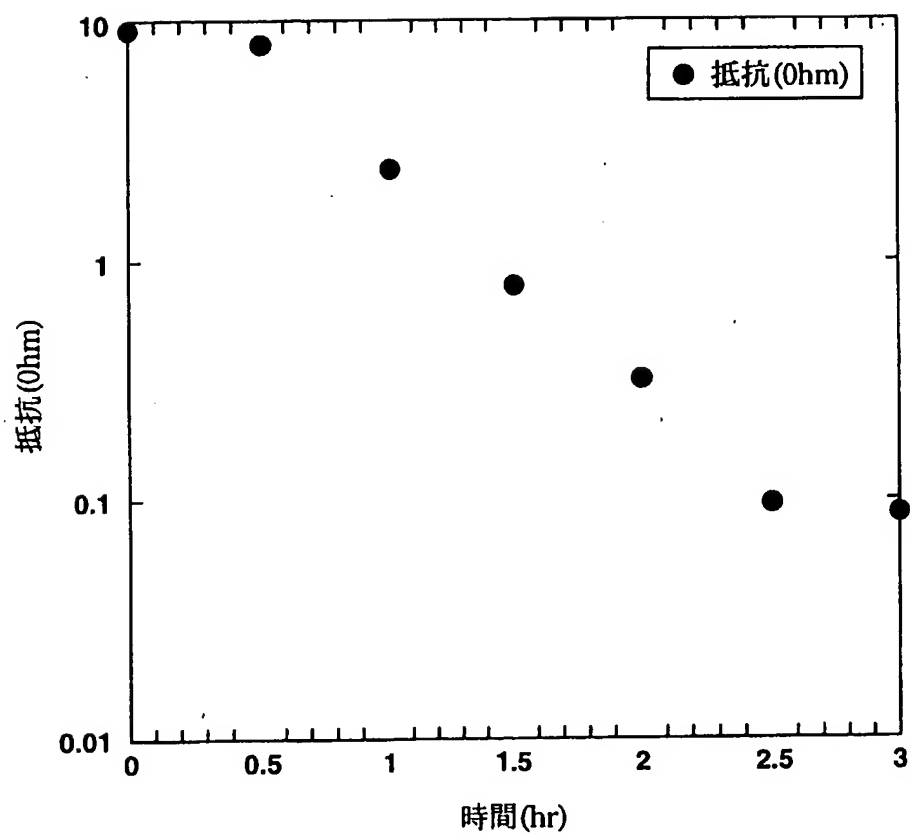


FIG.46

46/75

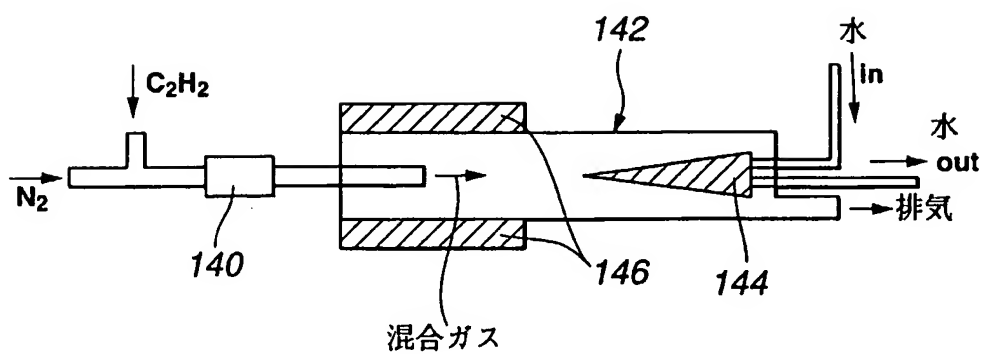


FIG.47

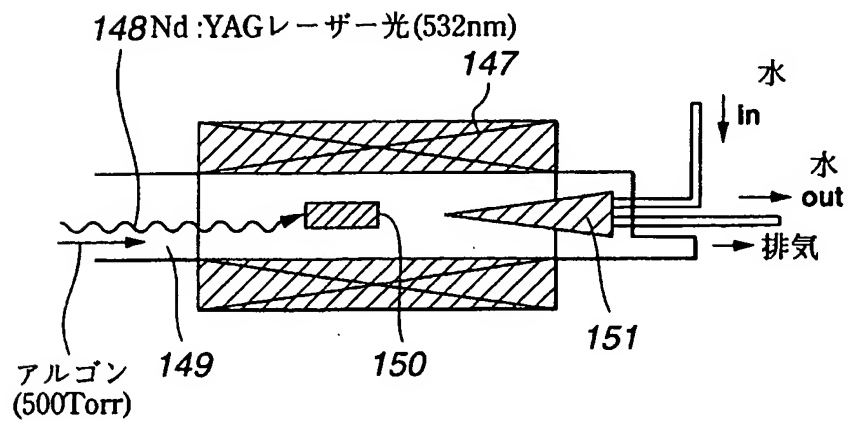


FIG.48

47/75

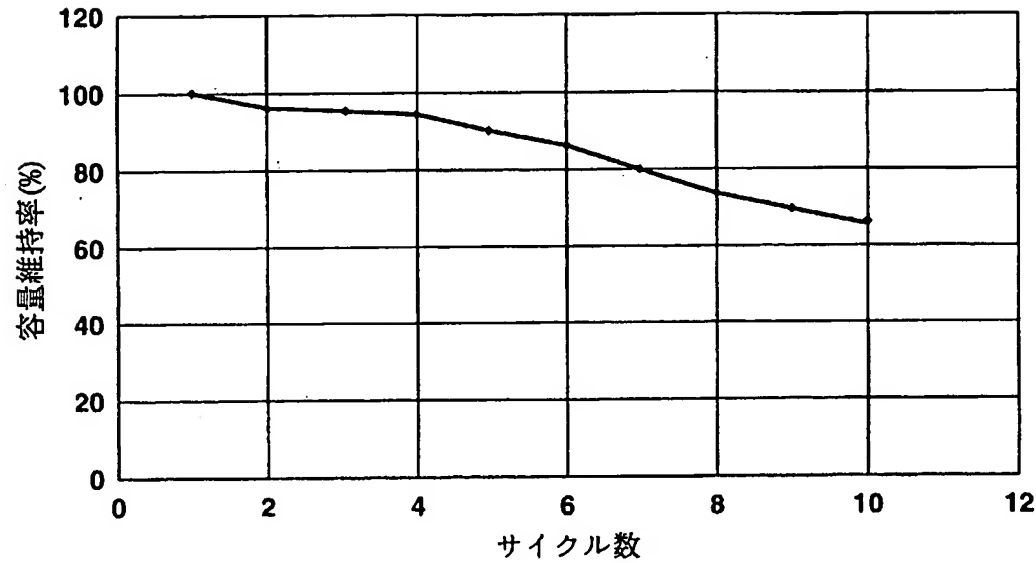


FIG.49

48/75

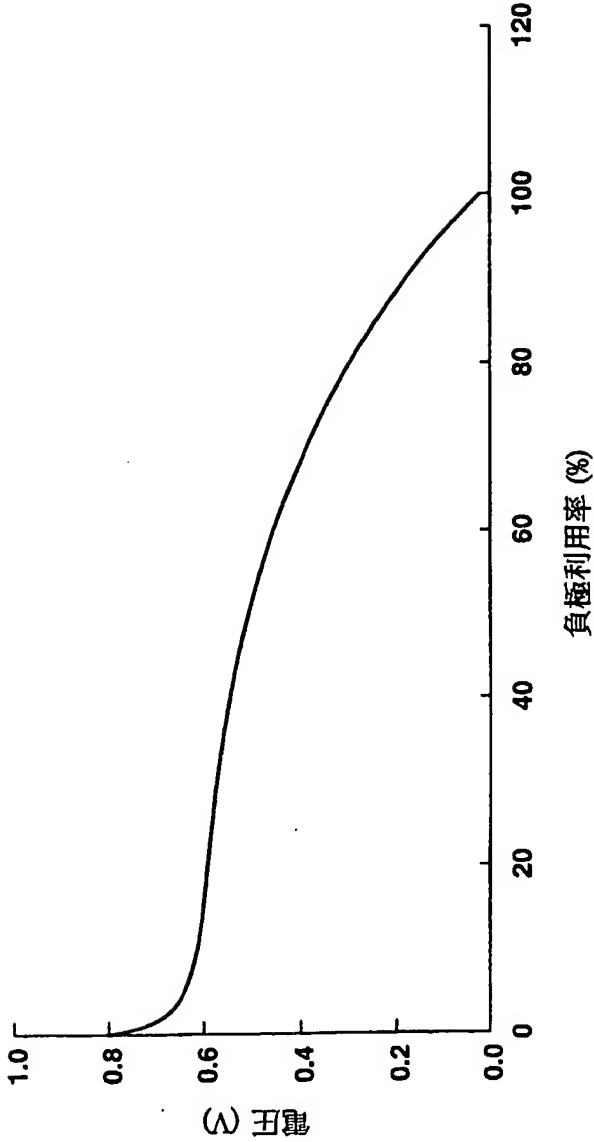


FIG.50

49/75

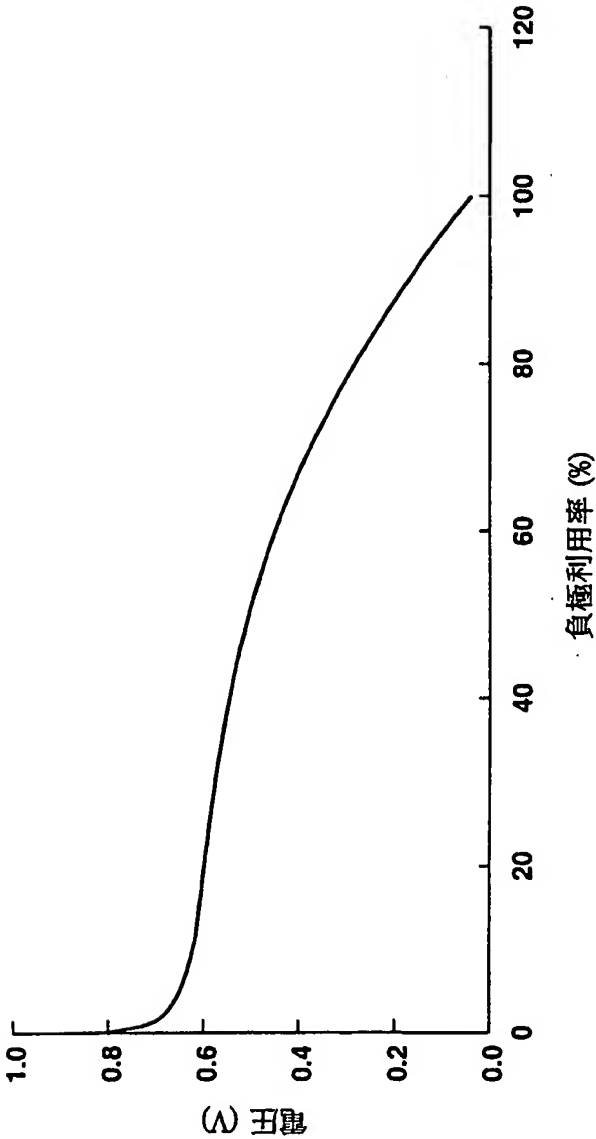


FIG.51

50/75

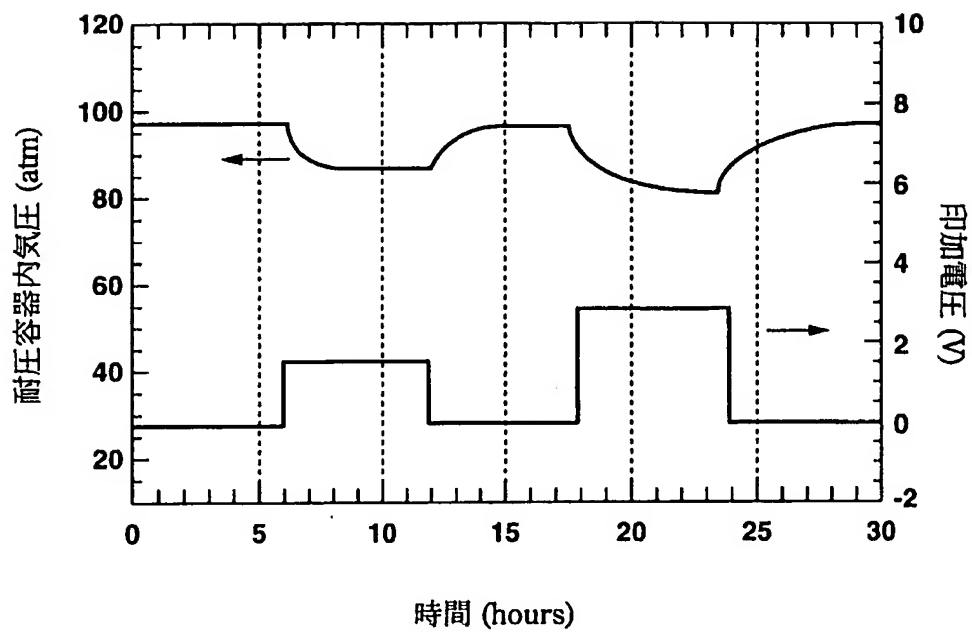


FIG.52

51/75

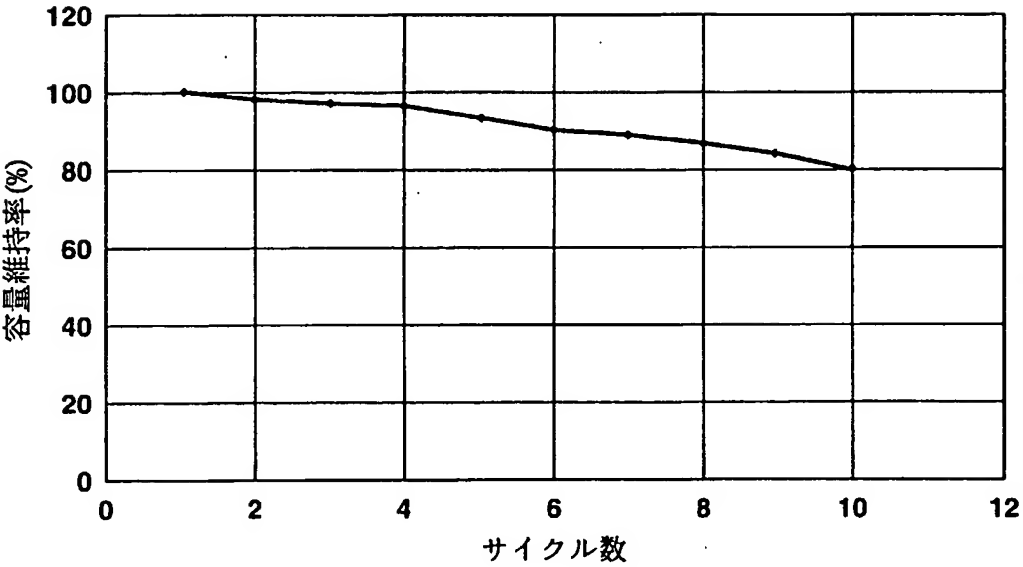


FIG.53

52/75

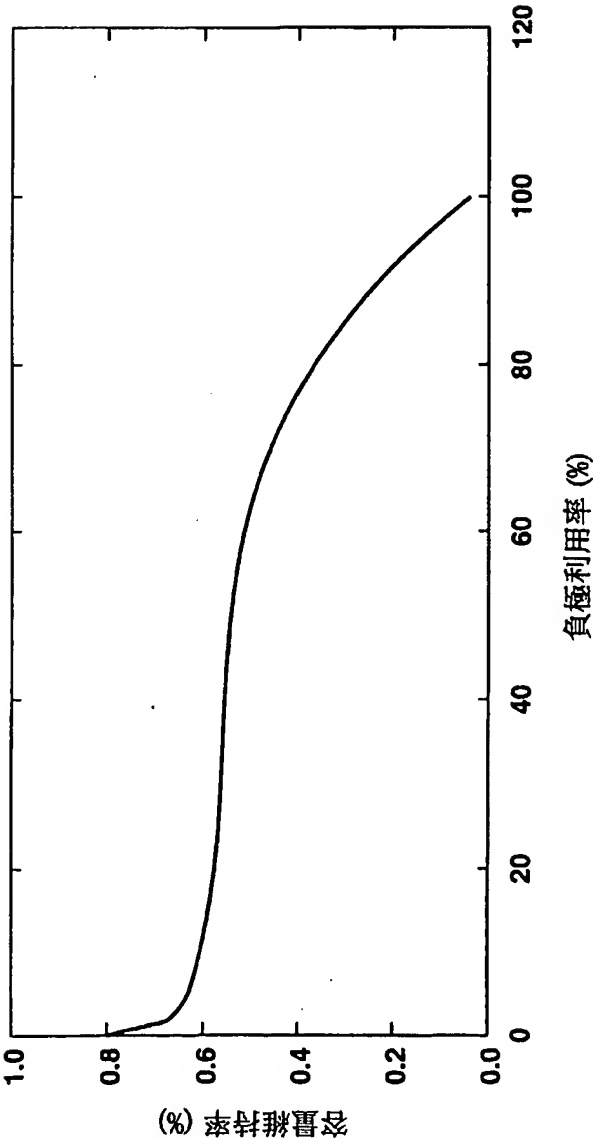


FIG.54

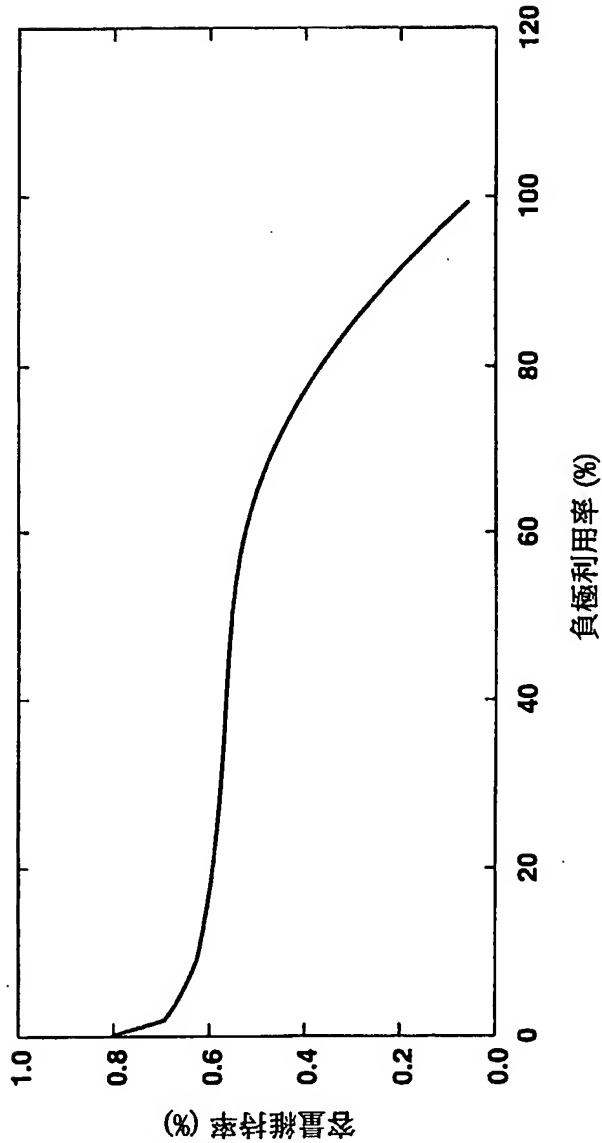


FIG.55

54/75

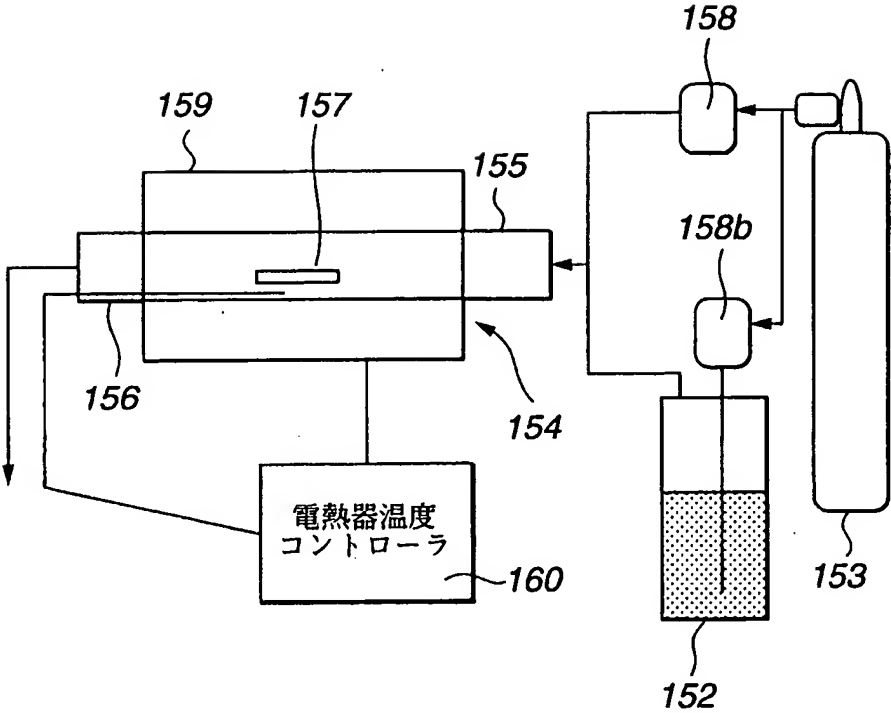


FIG.56

55/75



FIG.57

56/75

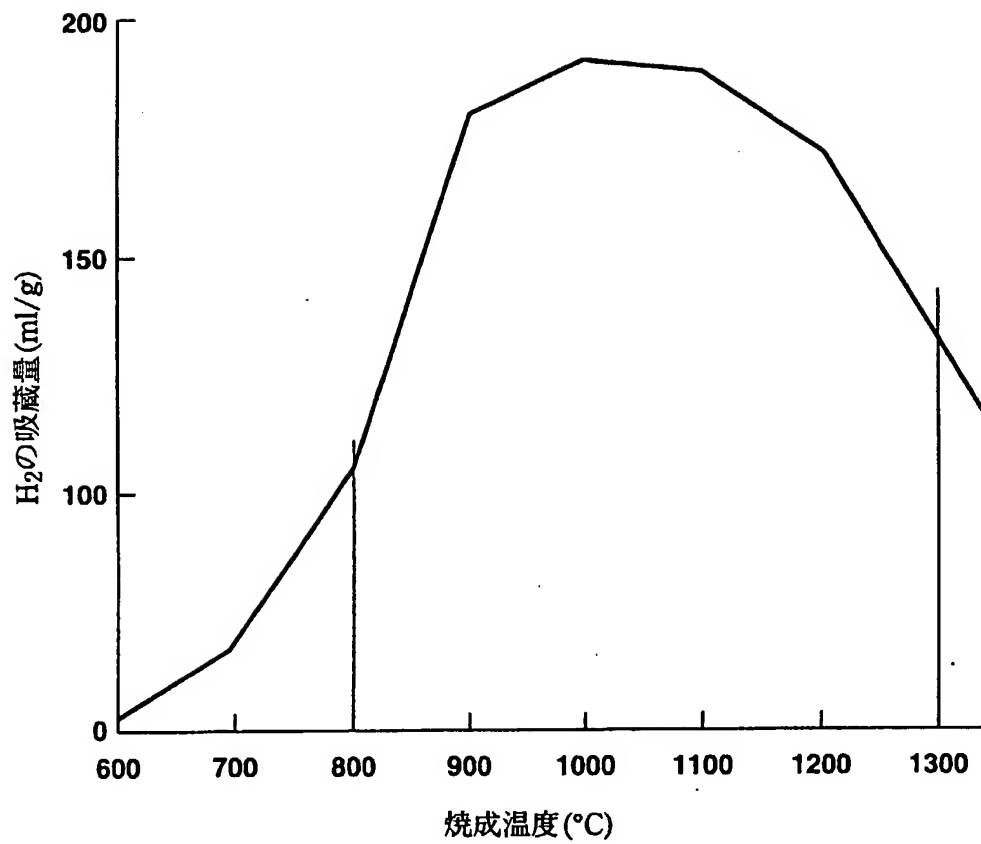


FIG.58

57/75

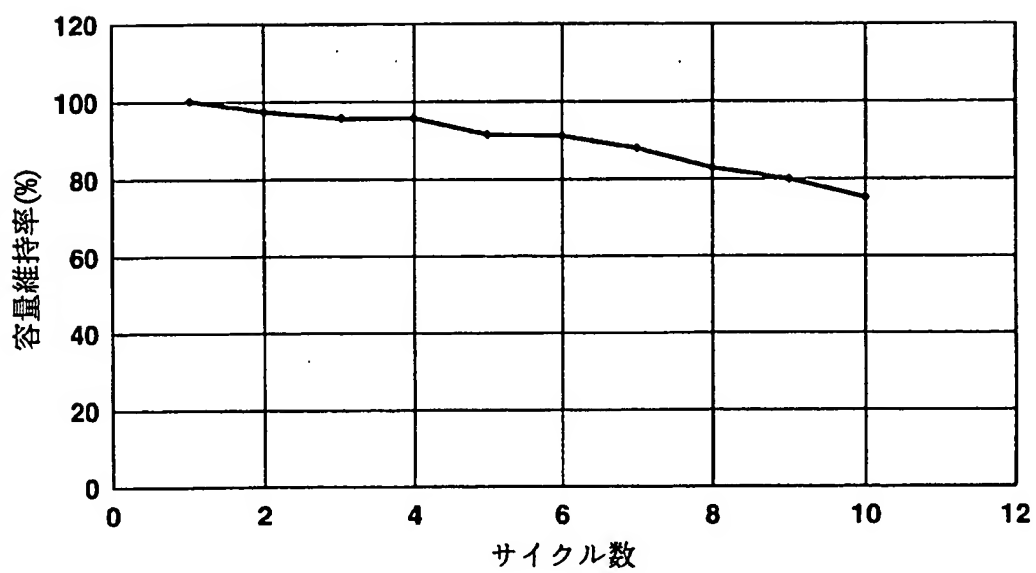


FIG.59

58/75

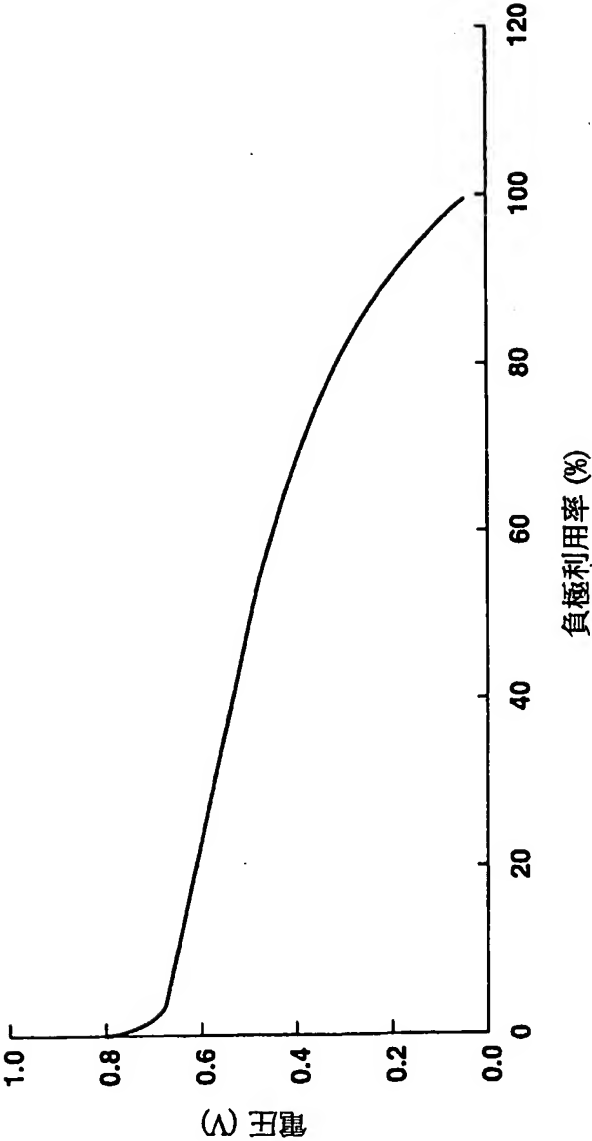


FIG.60

59/75

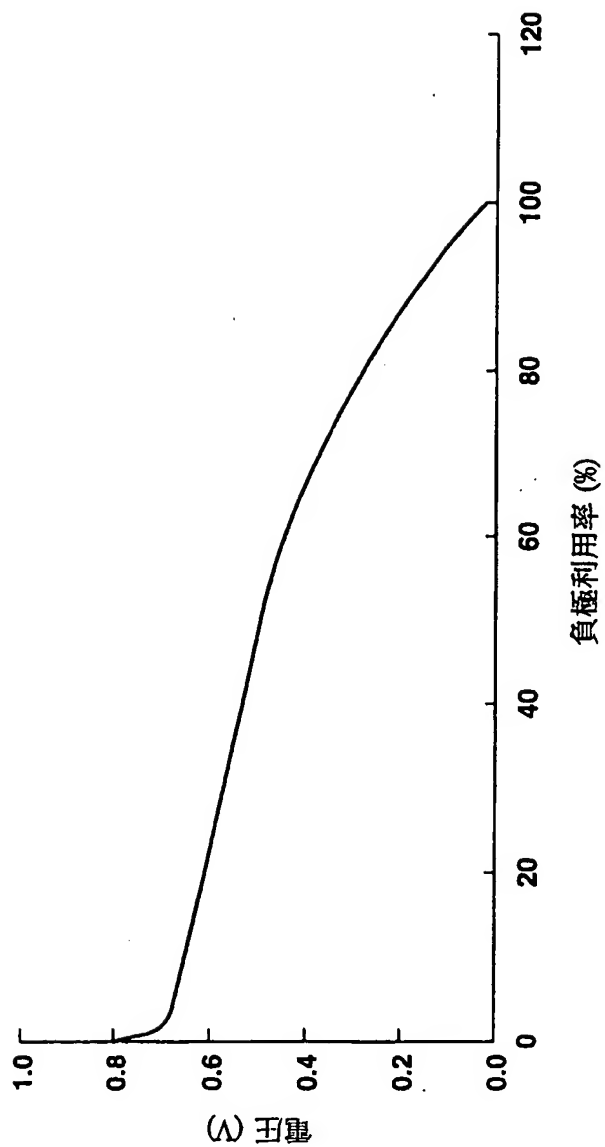


FIG.61

60/75

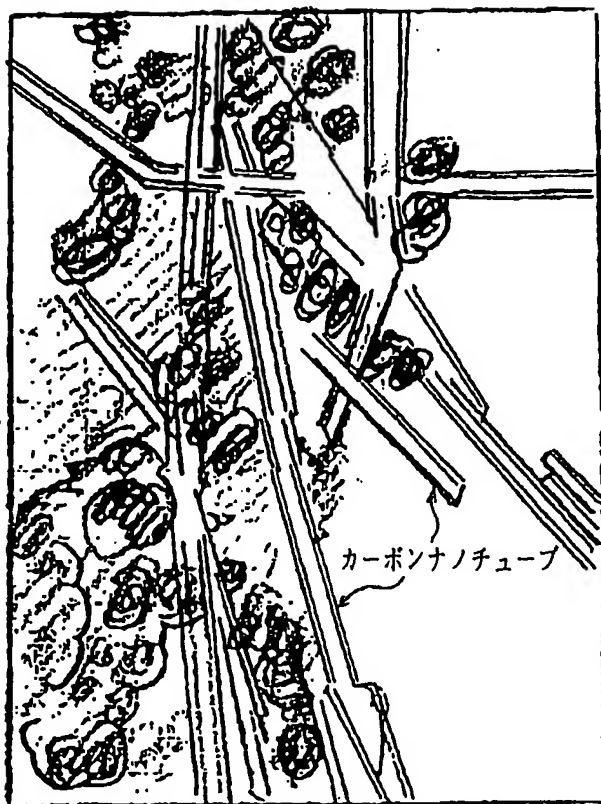


FIG.62

61/75

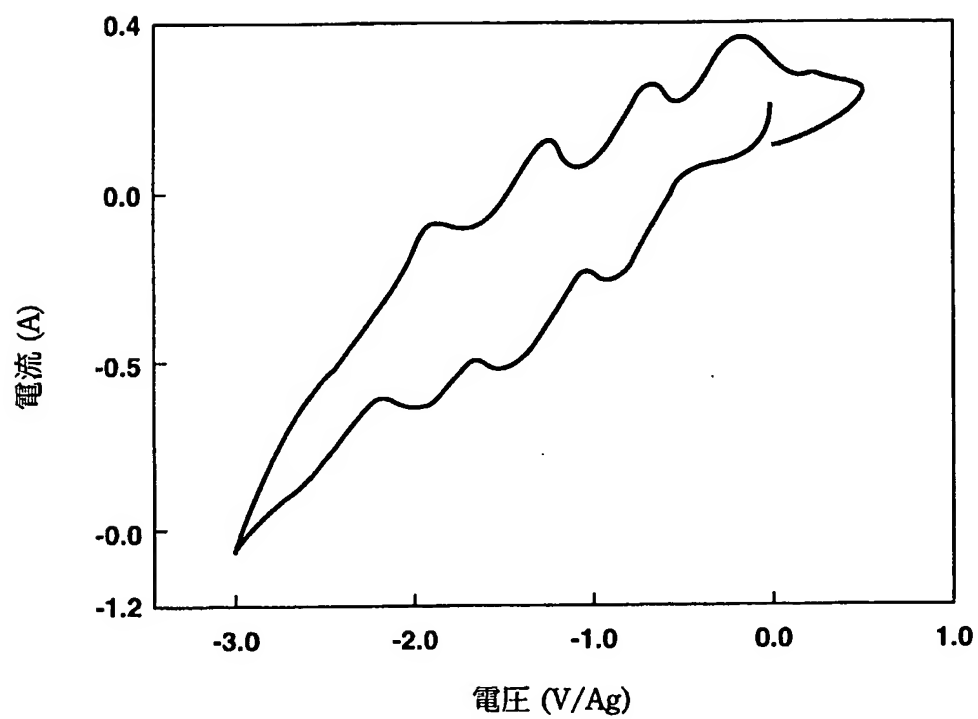


FIG.63

62/75

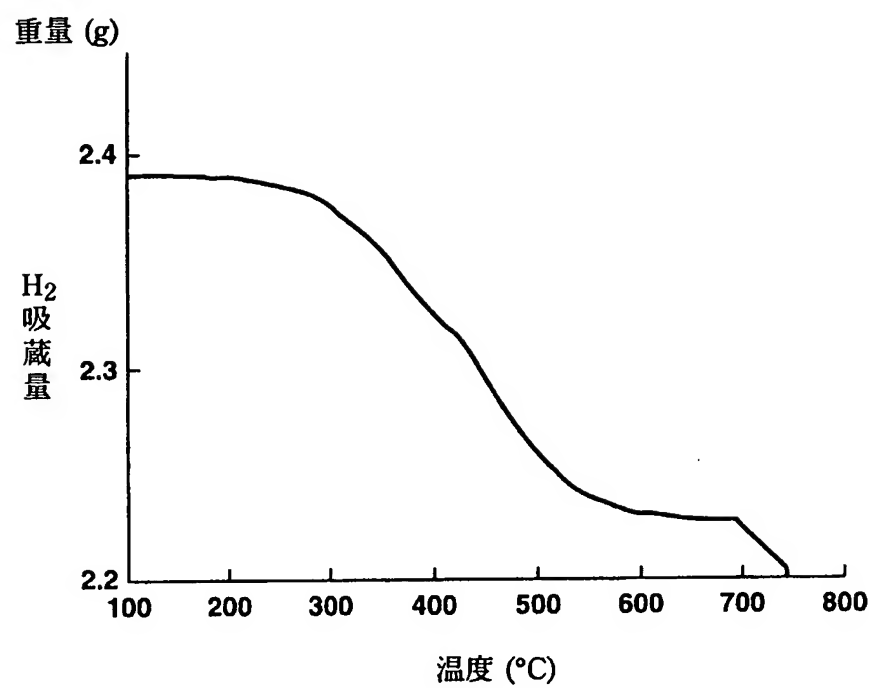


FIG.64

63/75

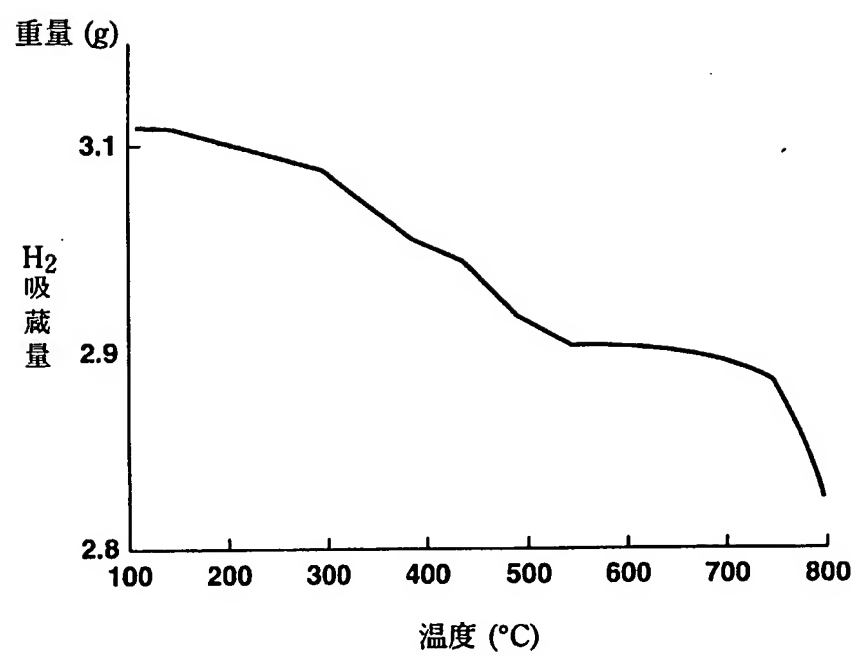


FIG.65

64/75

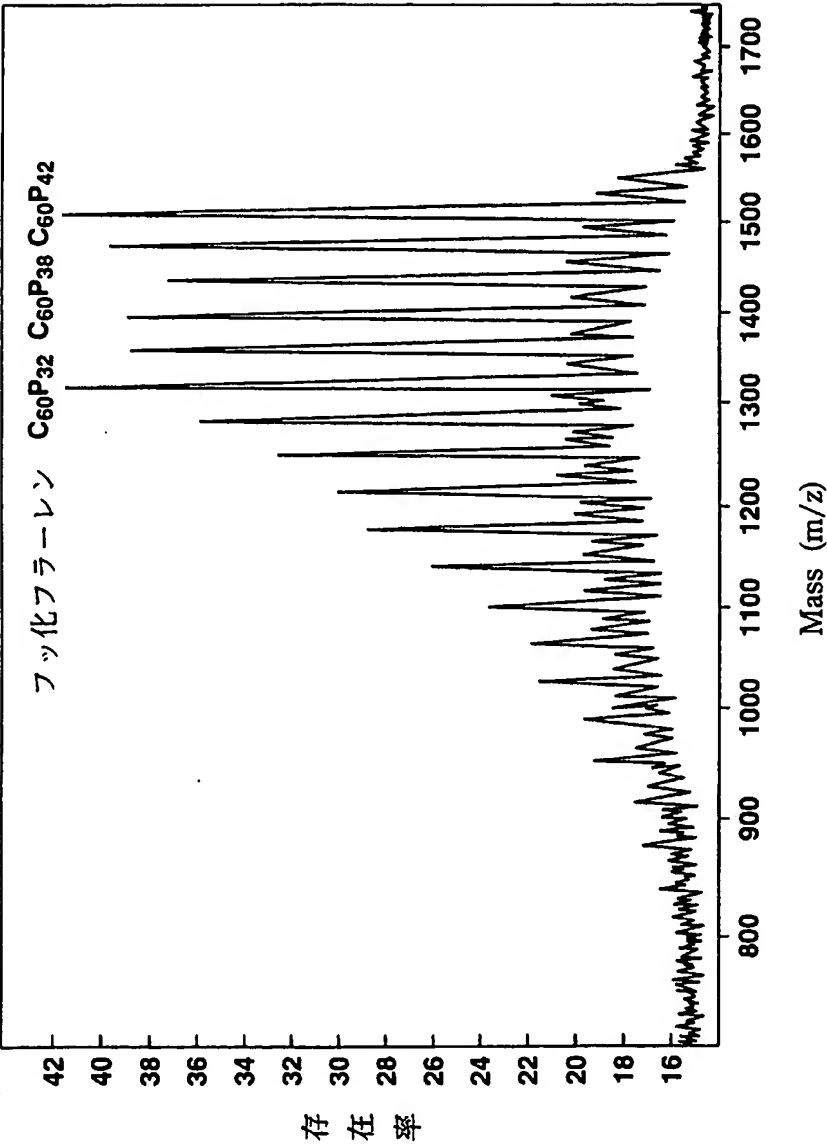


FIG.66

65/75

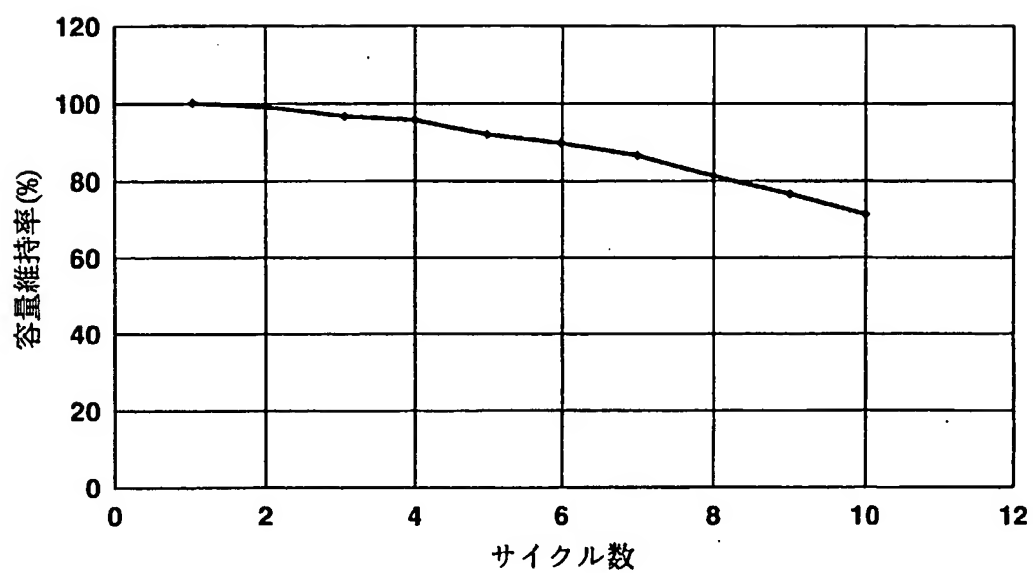


FIG.67

66/75

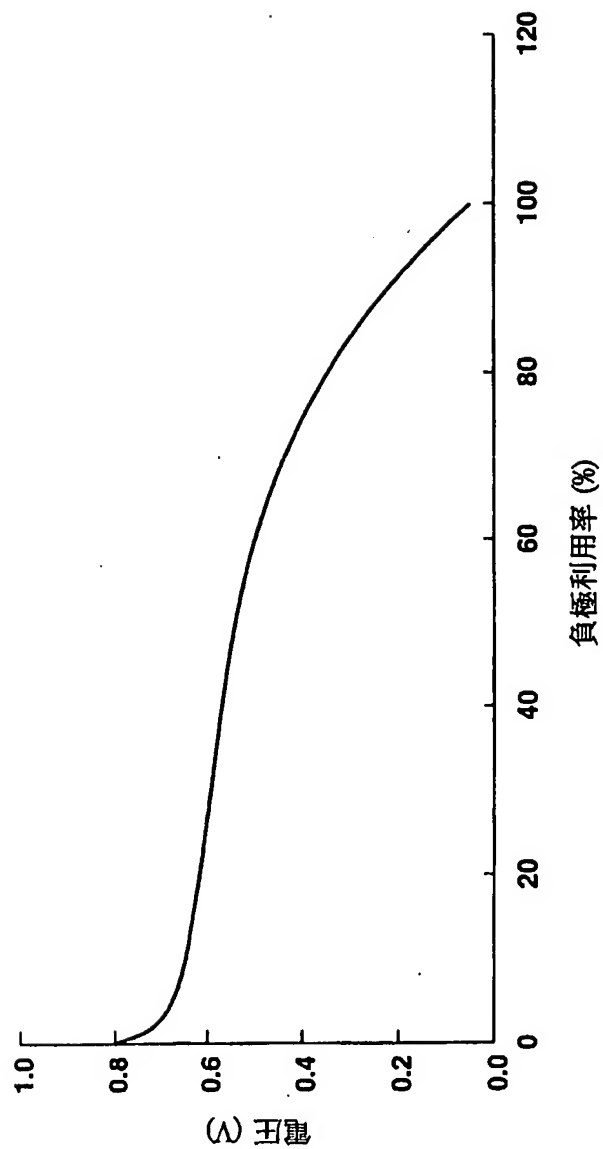


FIG.68

67/75

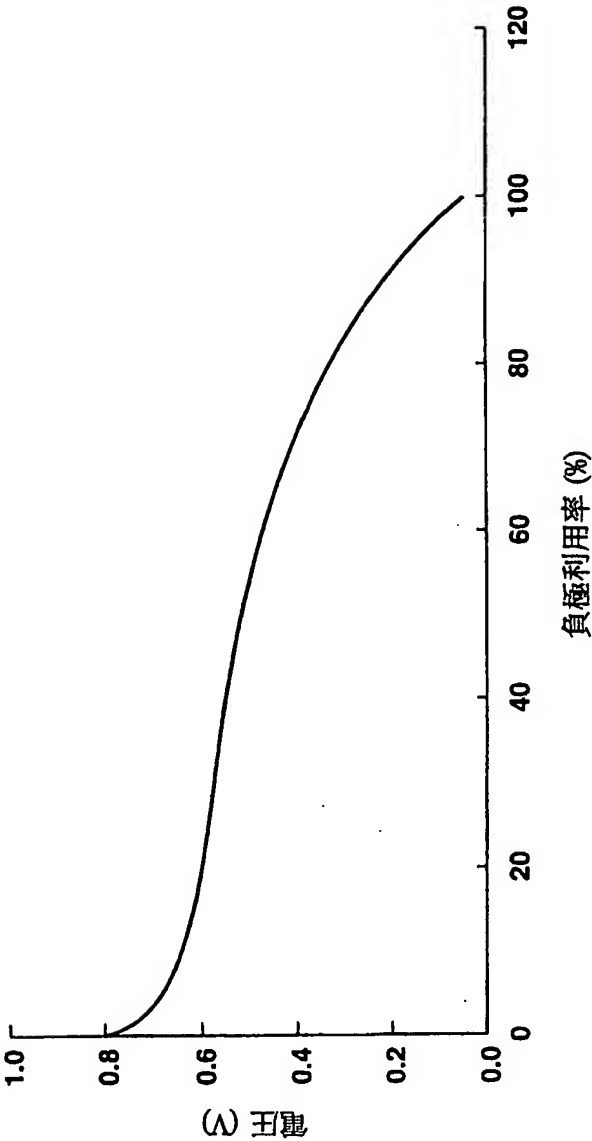


FIG.69

68/78

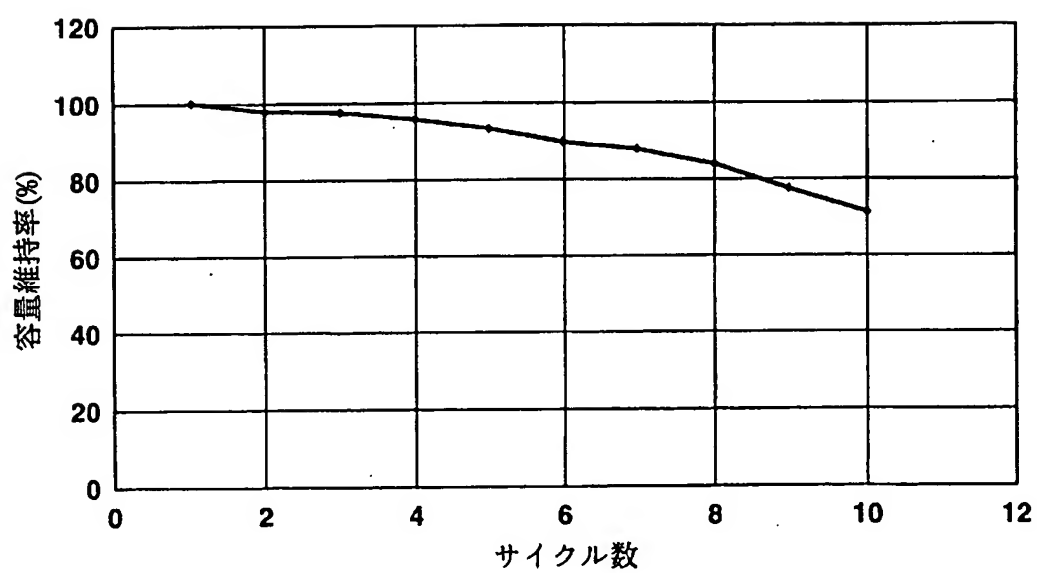


FIG.70

69/75

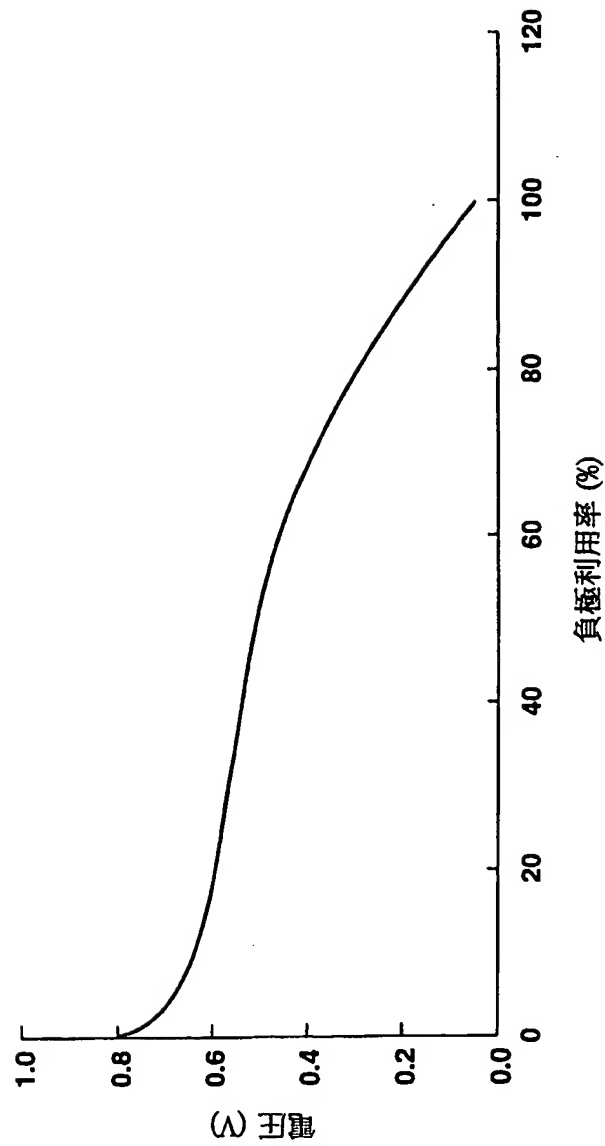


FIG.71

70/75

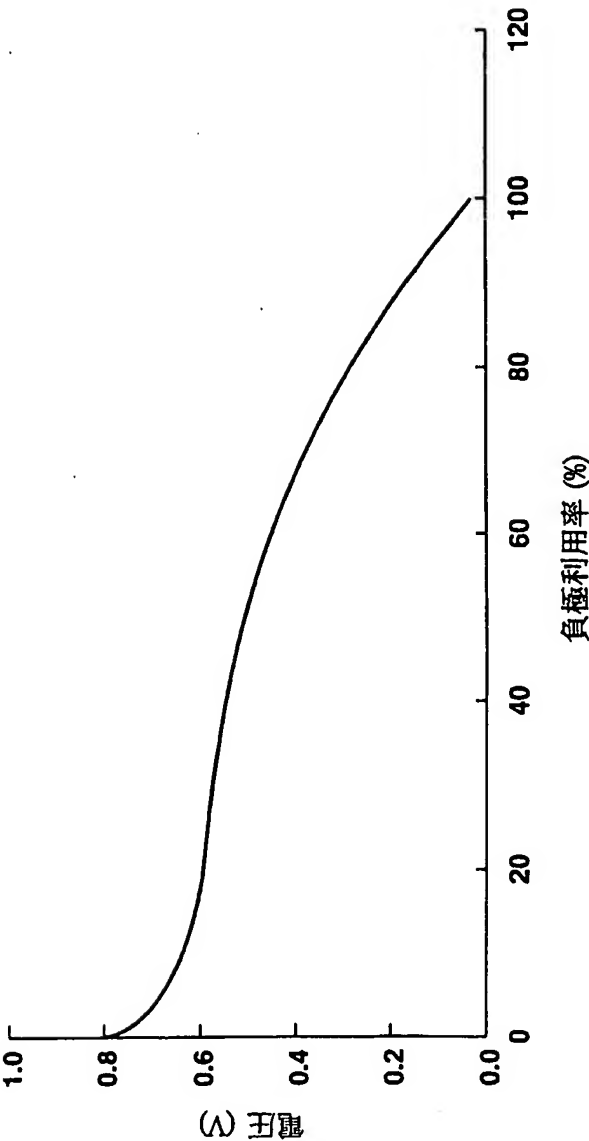


FIG.72

71/75



FIG.73

72/75

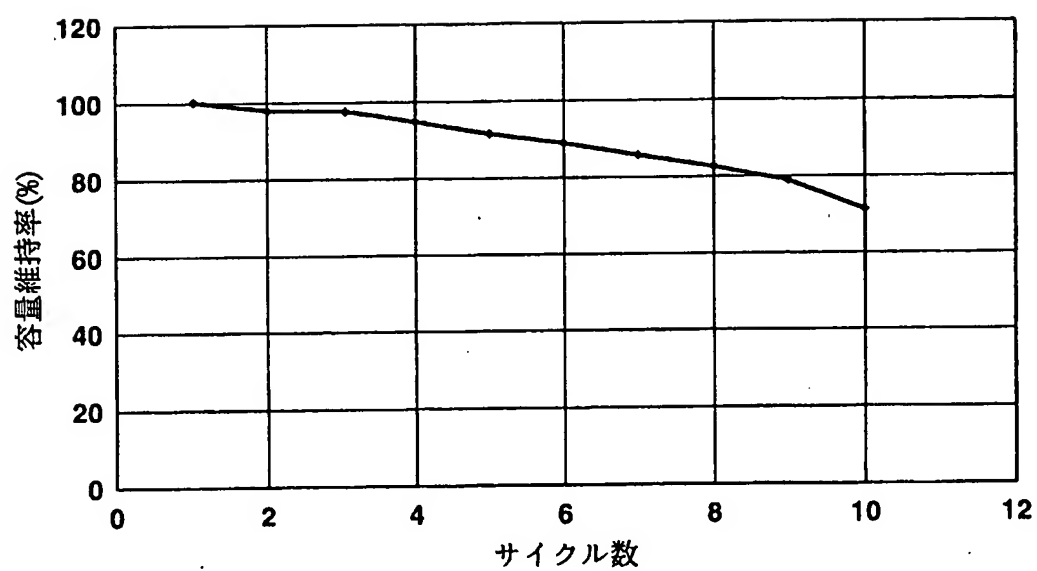


FIG.74

73/75

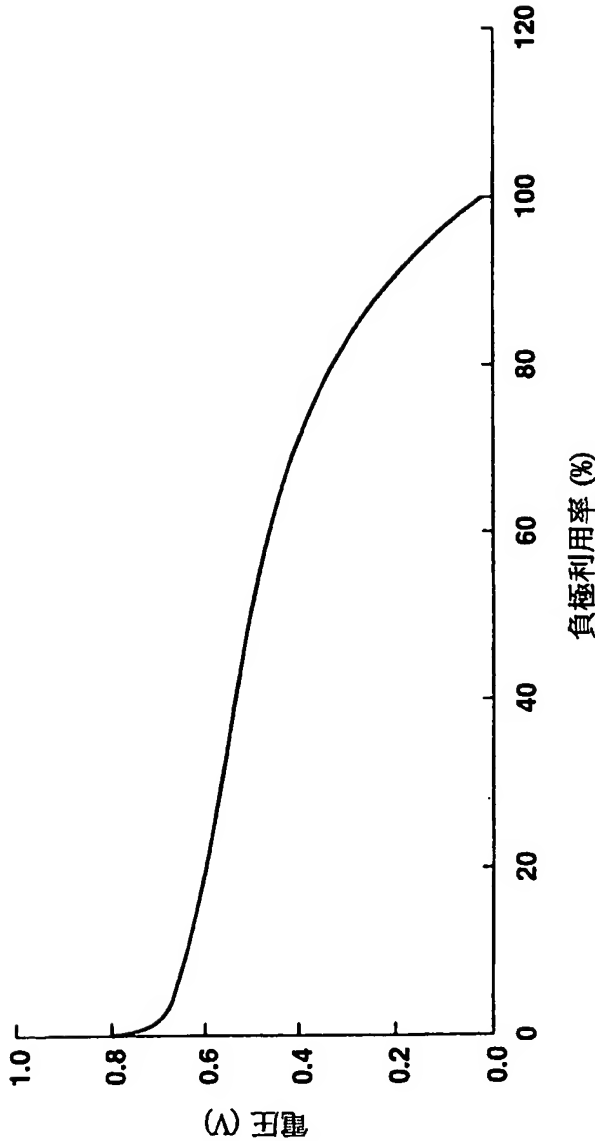


FIG.75

74/75

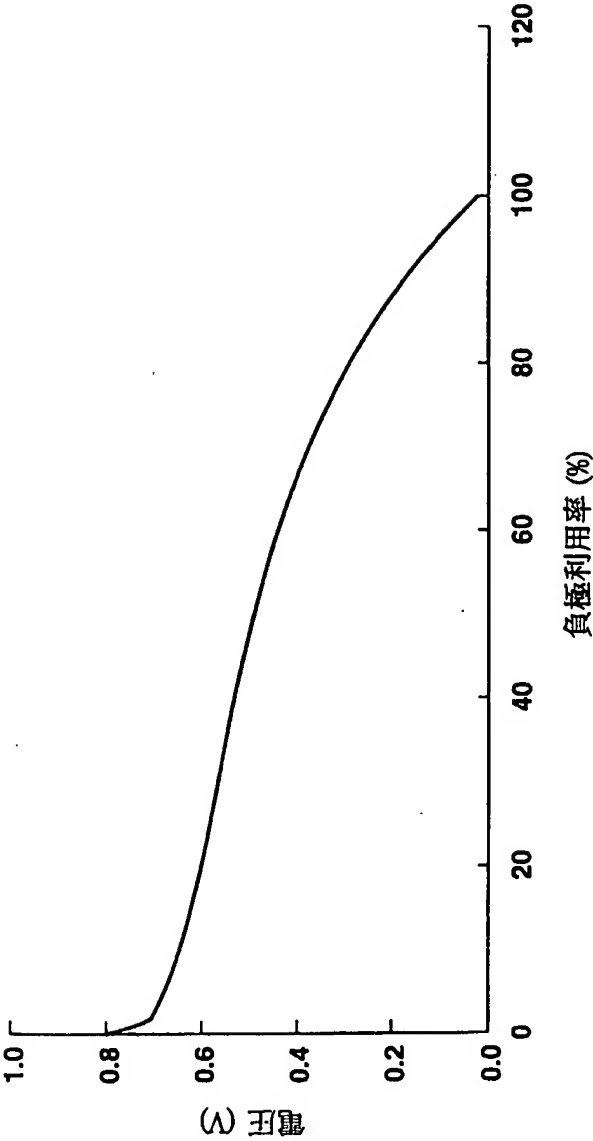


FIG.76

75/75

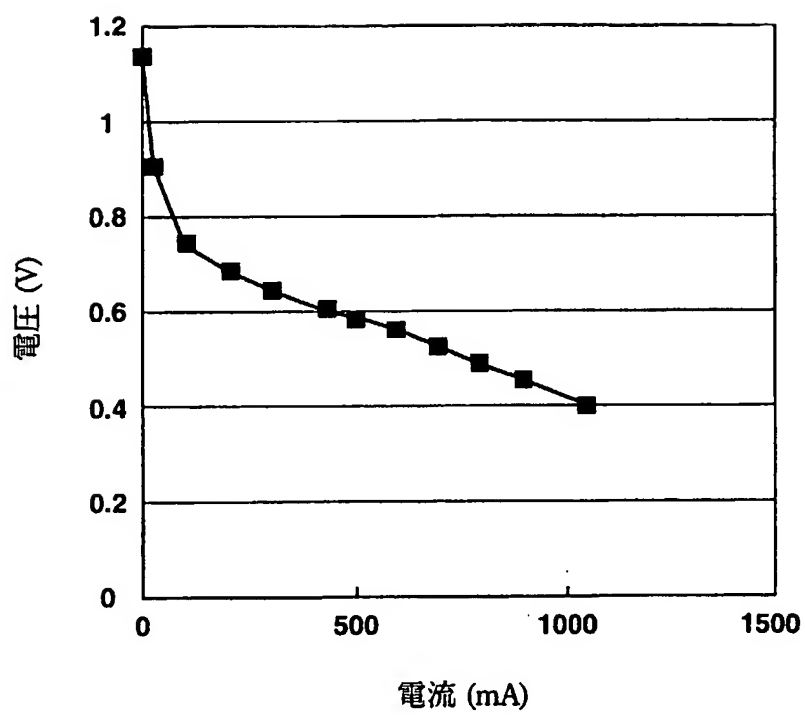


FIG.77

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, C01B31/04, C01B3/00, H01M4/24, H01M4/38, H01M10/24,
H01M12/08, H01M8/04, B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, C01B31/04, C01B3/00, H01M4/24, H01M4/38, H01M10/24,
H01M12/08, H01M8/04, B01J20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1969-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE, JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-31444, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96) (Family: none)	1-4, 6, 8-14, 17- 20, 22-26, 28, 29 , 31-33, 36, 40-4 5, 49, 149, 165-1 70, 172-174, 176 -180, 182-184, 1 89
Y		27, 37-39, 46-48 , 72-148, 150-18 9
X	JP, 8-978, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; Par. Nos. [0024] to [0026], [0029], [0042] (Family: none)	1-4, 6, 8-14, 17-20, 22-26, 28 , 29, 31-33, 36, 4 1-45, 72, 79-83, 149, 166-170, 17 2-174, 176-180, 182-184
Y		27, 37-40, 46-49 , 73-78, 84-148, 150-189
X	JP, 10-72201, A (Toyota Motor Corporation),	1-14, 17-26, 28-



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2000 (22.12.00)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (19.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	17 March, 1998 (17.03.98), Claims; example 2 (Family: none)	33, 36, 41-45, 14 9, 166-170, 172- 180, 182-185 27, 37-40, 46-49 , 72-148, 150-16 5, 171, 181, 186- 189
A		15, 16, 34, 35 50-71
PX	US, 6113673, A (Materials and Electrochemical Reserch(MER), Corporaiton), 05 September, 2000 (05.09.00) (Family: none)	1-6, 8, 9, 17-20, 22, 23, 26, 30, 36 , 41-45, 72-74, 8 6-90, 127-132, 1 34-136, 139-142 , 144, 149
X	Nature, Vol.386, (1997), A. C. Dillion, et al., "Storage of Hydrogen in single-walled carbon nanotubes", pp.377-379	1-5, 7, 10-13, 17 -21, 24, 26-28, 3 0-32, 36, 41-45, 166-168, 175-17 8, 185
Y	Nature, Vol.363, (1993), D. S. Bethune, et al., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls", pp.605-607	27, 171, 181
Y	JP, 11-116218, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. No. [0009]; example (Family: none)	1-5, 7, 10-13, 17-21, 24, 26-28, 30-32, 36 , 41-45, 166-168 , 175-178, 185
Y	JP, 11-92126, A (Sony Corporation), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims (Family: none)	107-115, 123-126
Y	Kagaku to Kogyo, Vol.51, No.5 (1998), Kouichi KOMATSU et al., "Fullerene 2 Ryoutai C ₁₂₀ no Gousei to Kouzou Kettei; Bucky Dumbbell no Tanjo", pp.774-776	116-126
X	Physical Chemistry B, Vol.102, No.22 (1998), Alain. Chambers, et al., "Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers", pp.4253-4256	1-3, 6, 17, 18-20 , 29, 36, 41-45, 1 49-161, 166-168 , 176-178
X	JP, 1-24013, A page 2, upper right column, line 5 to page 3, upper right column, line 4; example 1 & EP, 296613, A & DE, 3877840, G & US, 4923637, A	1-3, 6, 17, 18-20 , 29, 36, 41-45, 1 27-129, 135-137 , 139, 149-161
Y	Carbon, Vol.35, No.6 (1997), A. Hamwi, et al., "Fluorination of Carbon Nanotubes", pp.723-728	127-129, 133, 13 5, 136, 139, 143, 145-148
Y	US, 5698175, A (NEC Corporation), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims & JP, 8-12310, A, Claims	127-129, 133, 13 5, 136, 139, 143, 145-148
Y	JP, 9-188506, A (Sony Corporation), 22 July, 1997 (22.07.97),	127-132, 135, 13 6, 139-142, 145-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims	148
Y	WO, 94/22176, A1 (Materials and Electrochemical Research Corporation), 29 September, 1994 (29.09.94), page 10, line 7 to page 11, the last line; example 1 & JP, 8-507830, A, page 15, line 22 to page 17, line 12; example 1 & US, 5470680, A & EP, 691037, A1 & AU, 9431685, A	37-39, 46-48, 103-105, 123-12 5, 145-147, 162- 164, 18 6-188
PX	JP, 2000-191302, A (Toshiba corporation), 11 July, 2000 (11.07.00) (Family: none)	1-3, 17-20, 36, 4 1-45, 149-161
PX	JP, 2000-95509, A (Showa Denko K.K.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-5, 7, 10-14, 17 -21, 24, 26-28, 3 0-33, 36, 41-45, 166-169, 171, 17 5, 176-179, 181, 185

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06199

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Among the independent claims of the present application, inventions according to claims 1, 41, 50, 72, 127, 149 and 166 have each different technical features from one another, and therefore do not comply with the requirement of unity of invention. Accordingly, the claims of the application include seven inventions.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01B31/02, C01B31/04, C01B3/00, H01M4/24, H01M4/38, H01M10/24, H01M12/08, H01M8/04, B01J20/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01B31/02, C01B31/04, C01B3/00, H01M4/24, H01M4/38, H01M10/24, H01M12/08, H01M8/04, B01J20/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1969-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CAS ONLINE, JOIS(JICSTファイル)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-31444, A (日本電池株式会社) 2. 2月. 1996 (02. 02. 96) (ファミリーなし)	1-4, 6, 8-14, 17-20, 22-26, 28, 29, 31-33, 36, 40-45, 49, 149, 165-170, 172-174, 176-180, 182-184, 189.
Y		27, 37-39, 46-48, 72-148, 150-189

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 12. 00

国際調査報告の発送日 16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子



4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-978, A (日本電池株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) 特許請求の 範囲, [0024]-[0026], [0029], [0042] (ファミリーなし)	1-4, 6, 8-14, 17-20, 22-26, 28, 29, 31-33, 36, 41-45, 72, 79-83, 149, 16 6-170, 172-17 4, 176-180, 18 2-184
Y		27, 37-40, 46- 49, 73-78, 84- 148, 150-189
X	JP, 10-72201, A (トヨタ自動車株式会社) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98) 特 許請求の範囲、実施例 2 (ファミリーなし)	1-14, 17-26, 2 8-33, 36, 41-4 5, 149, 166-17 0, 172-180, 18 2-185
Y		27, 37-40, 46- 49, 72-148, 15 0-165, 171, 18 1, 186-189
A		15, 16, 34, 35 50-71
PX	US, 6113673, A (Materials and Electrochemical Reserch (MER) Corpotation) 5. 9月. 2000 (05. 09. 00) (ファミリーなし)	1-6, 8, 9, 17-2 0, 22, 23, 26, 3 0, 36, 41-45, 7 2-74, 86-90, 1 27-132, 134-1 36, 139-142, 1 44, 149
X	Nature, 第386巻, (1997), A. C. Dillion, et al "Storage of Hydrogen in single-walled carbon nanotubes" p. 377-379	1-5, 7, 10-13, 17-21, 24, 26- 28, 30-32, 36, 41-45, 166-16 8, 175-178, 18 5
Y	Nature, 第363巻, (1993), D. S. Bethune, et al "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls" p. 605-607	27, 171, 181
Y	JP, 11-116218, A (大阪瓦斯株式会社) 27. 4月. 1999 (27. 04. 99) 特許 請求の範囲, [0009], 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 10-13, 17-21, 24, 26- 28, 30-32, 36, 41-45, 166-16 8, 175-178, 18 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-92126, A (ソニー株式会社) 6. 4月. 1999 (06. 04. 99) 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	107-115, 123- 126
Y	化学と工業, 第51巻, 第5号, (1998), 小松絃一 外 4 名 “フラーレン二 量体 C ₁₂₀ の合成と構造決定 - バッキーダンベルの誕生 -” p. 774-77 6	116-126
X	Physical Chemistry B, 第102巻, 第22号, (1998) Alan. Chambers, et al “Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers” p. 4253-4256	1-3, 6, 17, 18- 20, 29, 36, 41- 45, 149-161, 1 66-168, 176-1 78
X	JP, 1-24013, A 第2頁右上欄下から第5行-第3頁右上欄第4行, 実施例 1 & EP, 296613, A & DE, 3877840, G & US, 4923637, A	1-3, 6, 17, 18- 20, 29, 36, 41- 45, 127-129, 1 35-137, 139, 1 49-161
Y	CARBON, 第35巻, 第6号, (1997) , A. Hamwi, et al “Fluorination of Carbon Nanotubes” p. 723-728	127-129, 133, 135, 136, 139, 143, 145-148
Y	US, 5698175, A (NEC Corporation) 16. 12月. 1997 (16. 12. 97) 特許請 求の範囲 & JP, 8-12310, A 特許請求の範囲	127-129, 133, 135, 136, 139, 143, 145-148
Y	JP, 9-188506, A (ソニー株式会社) 22. 7月. 1997 (22. 07. 97) 特許請 求の範囲	127-132, 135, 136, 139-142, 145-148
Y	WO, 94/22176, A1 (MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESERCH CORPORATION) 29. 9月. 1994 (29. 09. 94) 第10頁第7行-第11頁下から 第1行, 例 1 & JP, 8-507830, A, 第15頁第22行-第17頁第12行, 例 1 & US, 5470680, A & EP, 691037, A1 & AU, 9431685, A	37-39, 46-48, 103-105, 123- 125, 145-147, 162-164, 186- 188
PX	JP, 2000-191302, A (株式会社東芝) 11. 7月. 2000 (11. 07. 00) (ファミリ なし)	1-3, 17-20, 3 6, 41-45, 149- 161
PX	JP, 2000-95509, A (昭和電工株式会社) 4. 4月. 2000 (04. 04. 00) 特許 請求の範囲, [0004] (ファミリーなし)	1-5, 7, 10-14, 17-21, 24, 26- 28, 30-33, 36, 41-45, 166-16 9, 171, 175, 17 6-179, 181, 18 5

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲記載の独立請求項のうち、第1項、第41項、第50項、第72項、第127項、第149項、第166項に記載の発明は、それぞれ、異なる技術的特徴を有する発明であり、単一性を満たしているとはいえない。よって、請求の範囲には、7個の発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。